

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

**ADAPTAÇÃO DE UM EDÔMETRO COM CONTROLE DE SUCCÃO PARA
A DETERMINAÇÃO DA CURVA CARACTERÍSTICA DE SOLOS
CONTAMINADOS POR ÓLEO DIESEL**

Leandro Bergmann Taytelbaum

Porto Alegre
2008

LEANDRO BERGMANN TAYTELBAUM

**ADAPTAÇÃO DE UM EDÔMETRO COM CONTROLE DE SUCCÃO PARA
A DETERMINAÇÃO DA CURVA CARACTERÍSTICA DE SOLOS
CONTAMINADOS POR ÓLEO DIESEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia. Orientação Prof.(a) Wai Ying Yuk Gehling

Porto Alegre
2008

LEANDRO BERGMANN TAYTELBAUM

**ADAPTAÇÃO DE UM EDÔMETRO COM CONTROLE DE SUCCÃO PARA
A DETERMINAÇÃO DA CURVA CARACTERÍSTICA DE SOLOS
CONTAMINADOS POR ÓLEO DIESEL**

Esta dissertação de mestrado foi julgada adequada para a obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA, Geotecnia, e aprovada em sua forma final pelo professor orientador e pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Porto Alegre, 15 de maio de 2008

Prof.(a) Wai Ying Yuk Gehling
Dr. (a) Universitat Politecnica de Catalunya
orientadora

Prof. Fernando Schnaid
Coordenador do PPGEC/UFRGS

BANCA EXAMINADORA

Prof. Eduardo Dell'Avanzi (UFPR)
PhD. University of Colorado at Boulder

Prof. Cezar A. B. Bastos (FURG)
Dr. Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Adriano Virgílio Damiani Bica (UFRGS)
PhD. University of Surrey

Dedico este trabalho à Milena, pelo amor e apoio incondicionais.

AGRADECIMENTOS

Para alguns, esta seção de “Agradecimentos” é de difícil realização. Todavia, para mim, esta parte é muito simples, uma vez que tenho ciência de que ao longo do desenvolvimento deste trabalho, algumas pessoas e instituições foram fundamentais para a sua conclusão. Aqueles que de alguma forma contribuíram, aqui vão meus agradecimentos.

Em primeiro lugar, meus profundos agradecimentos ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPGEC) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) por disponibilizar um corpo docente altamente qualificado, o qual contribuiu sobremaneira para a minha evolução e obtenção deste título. Como dinheiro é importante, meus sinceros agradecimentos à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos e financiamento deste estudo.

Agradeço ao Prof. Fernando Schnaid, coordenador do PPGEC, e ao Prof. Luis Antônio Bressani por colaborarem extensivamente com a minha entrada como aluno efetivo no programa de pós-graduação.

Agradeço particularmente a Prof(a). Wai Ying Yuk Gehling pela orientação desta dissertação e por ter assumido o desafio em trabalhar com contaminação, uma área completamente nova em seus desenvolvimentos acadêmicos. Agradeço-a também pelos essenciais *happy hours*, pelas festas e principalmente pela amizade.

Não posso esquecer-me de agradecer o Prof. Adriano Bica, o qual mostrou completa disposição em auxiliar-me em todos os assuntos relacionados ao funcionamento do equipamento e a negociar diretamente na importação do *Glassclad 18*.

Ao Prof. Eduardo Del’Avanzi, que admiro profundamente como profissional e pessoa, externo meus agradecimento pelo incentivo e exemplo a ser seguido.

Pela disponibilidade e paciência, agradeço às funcionárias do PPGEC Ana Luisa, Carolina, Carmem, Liliane e Rita. A esta última, torço muito por sua recuperação.

Agradeço ao COMUT, especialmente à Silvia da Biblioteca da Escola de Engenharia, pela disponibilidade em adquirir as referências bibliográficas por mim solicitadas.

Felizmente ao longo dos meus 27 anos, fiz grandes amigos. Àqueles mais antigos, que estão em Curitiba e em São Paulo, deixo meus agradecimentos simplesmente por fazerem parte de minha vida. Logo estaremos juntos tomando umas “beras”. Agradeço as novas amizades e aos colegas que fiz no decorrer destes dois últimos anos: Álvaro, Anderson, Ieda, Jair, Juliana, Lucas, Marília, Salete e Tadeu. Ao Jair, além da amizade, agradeço por toda a ajuda em familiarizar-me com os procedimentos para a realização dos ensaios no laboratório.

Sou muito grato, aos meus tios e primos que residem no Rio Grande do Sul, pela maneira na qual fui auxiliado e recebido em suas casas.

Meus sinceros agradecimentos aos meus sogros, Dona Rossana e Seu Mauro. A ajuda de vocês foi fundamental para a minha vinda a Porto Alegre, e este trabalho é fruto do voto de confiança que vocês me deram.

Apesar de todas as dificuldades e discussões, agradeço ao meu pai, Bernardo, e minha irmã, Andrea, por todo apoio dado durante estes dois anos de luta. Lamento somente que minha mãe, Isabel, não esteja mais aqui para poder compartilhar este momento conosco.

Por fim, agradeço minha noiva e em breve esposa, Milena. Nada do que eu escreva aqui vai expressar toda a gratidão que tenho por você. Obrigado por abrir meus olhos e guiar-me para novos e melhores horizontes em minha vida. Amo-te muito!

RESUMO

TAYTELBAUM, L. B. Adaptação de um Edômetro com Controle de Sucção Para a Determinação da Curva de Retenção de Solos Contaminadas Por Óleo Diesel. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre.

A presença de compostos orgânicos no solo proporciona o desenvolvimento de uma fase adicional nos poros, imiscível com a fase aquosa e gasosa pré-existentes. A característica de imiscibilidade destes compostos, denominados de fase livre não aquosa (“*nonaqueous phase liquid*” – NAPL), torna a avaliação de um solo contaminado por tais substâncias bastante complexa. Dentre as substâncias pertencentes a este grupo NAPL, destacam-se os produtos derivados do petróleo. As propriedades mais importantes na avaliação de um solo contaminado por NAPL são suas relações constitutivas. Uma destas propriedades relaciona a sucção dos fluidos com suas respectivas saturações, enquanto que a outra relaciona a condutividade relativa dos fluidos com a saturação de cada um destes fluidos. A partir da curva de retenção de um solo contaminado, é possível quantificar de forma indireta a relação condutividade relativa-saturação. Todavia, a obtenção desta curva de retenção para um solo contaminado por NAPL é bastante complexa e está em desenvolvimento, exigindo cuidados na sua determinação. Para isso, assume-se que no interior de um poro contendo água, óleo e ar, o contaminante estará preferencialmente localizado entre a água e o ar. Isto é determinante ao admitir-se que a saturação da água S_w é uma função da sucção mátrica desenvolvida entre a água e o óleo e a saturação total dos líquidos S_t , (soma da saturação da água e do óleo) é dependente da sucção mátrica gerada entre o óleo e o ar. Esta hipótese possibilita a obtenção das curvas de retenção para sistemas trifásicos ar-NAPL-água a partir dos sistemas bifásicos NAPL-água e ar-NAPL. Assim sendo, o objetivo deste trabalho é desenvolver, a partir de um oedômetro com controle de sucção, um equipamento, denominado de célula multifásica, que permita o controle independente das pressões do ar, do NAPL e da água. Especificamente, este equipamento permitirá a determinação das curvas de retenção para sistemas bi e trifásicos. Para atingir esta meta, foi necessário transformar uma pedra porosa cerâmica comum em uma pedra porosa hidrofóbica (repelente à água), através de um tratamento químico da pedra porosa convencional em uma solução contendo uma substância comercialmente conhecida como *Glassclad 18*. Este novo equipamento permite o monitoramento da variação do volume de água e de óleo no interior de uma amostra de solo para diversas pressões capilares. Ensaios preliminares foram realizados em uma mistura composta de 70% de um solo arenoso e 30% de um solo argilo-arenoso, sendo o primeiro coletado no estado do Rio Grande do Sul enquanto que o segundo em Santa Catarina. Ambos os solos possuem propriedades físicas bem conhecidas.

Palavras-chave: contaminação por NAPL; óleo diesel; sistemas multifásicos, célula multifásica; curva de retenção do solo.

ABSTRACT

TAYTELBAUM, L. B. Adaptation of an Edometer with Suction Control for the Determination of the Retention Curve of Soil Contaminated By Diesel Oil. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre.

The presence of organic compounds in the soil provides the development of an additional phase in the pore space, immiscible with the preexisting water and gaseous phases. This characteristic of immiscibility of such substances, called nonaqueous phase liquids – NAPL's, turns the evaluation of a soil contaminated by these substances sufficiently complex. Among the substances pertaining to this group, called NAPL, the petroleum products are distinguished. The most important properties in the evaluation of a soil contaminated by NAPL are their constitutive relationships. One of these properties relates the pressure of the fluids with their respective saturations, while the other one relates the relative permeability of the fluids with the saturation of each one of these fluids. From the pressure-saturation constitutive relationship of a contaminated soil, it is possible to quantify indirectly the relative permeability-saturation relationship. However, the evaluation of the pressure-saturation relationship for a soil contaminated by NAPL is sufficiently complex and is in development, demanding considerable care in its determination. For this, it is assumed that, in the interior of a pore containing water, oil and air, the organic liquid will be preferentially located between the water and air. That is imperative when assuming that water saturation of S_w is a function of the suction developed between the oil-water interface and the total liquid saturation S_l (sum of water saturation and oil saturation) is dependent of the suction generated between the air-oil interfaces. This hypothesis makes possible the evaluation of the pressure-saturation relationship for the three-phase system air-NAPL-water from the two-phase systems NAPL-water and air-oil. Thus, the objective of this work is to develop, from the edometer with pressure control, another equipment, called the multiphase cell, that allows the independent control of the air, NAPL and water pressures. Specifically, this equipment will allow the determination of the pressure-saturation relationship for bi- and three-phase systems. To reach this goal, it was necessary to transform a standard ceramic porous stone in a hydrophobic porous stone (repellent to water), through a chemical treatment of the standard porous stone in a solution containing a substance commercially known as Glassclad 18. This new equipment allows the control of the volume changes of water and oil within a soil sample for different suction. Preliminary tests have been carried out with a mixture composed by 70% of sand and 30% of silt; the first material were collected in the state of the Rio Grande do Sul (Brazil) and the second in the state of Santa Catarina. Both materials have their physical properties well known.

Key-words: NAPL contamination; diesel oil; multiphase systems, multiphase cell; constitutive relationship.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	18
1.1 ASPECTOS GERAIS	18
1.2 OBJETIVOS.....	19
1.3 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	20
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1 INTRODUÇÃO	21
2.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS FLUIDOS IMISCÍVEIS	22
2.2.1 Miscibilidade	22
2.2.2 Densidade.....	22
2.2.3 Viscosidade	23
2.2.4 Solubilidade	24
2.2.5 Volatilidade e Pressão de Vapor.....	24
2.3 MODELOS CONCEITUAIS DO FLUXO DE NAPL’S	24
2.4 PRINCÍPIOS DOS SISTEMAS MULTIFÁSICOS	26
2.4.1 Tensão Interfacial	26
2.4.2 Molhabilidade e Ângulo de Contato	27
2.4.3 Teoria da Capilaridade.....	33
2.4.3.1 Relação entre Sucção Mátrica e Grau de Saturação.....	36
2.4.4 Condutividade Relativa.....	42
2.5 PROPRIEDADES CONSTITUTIVAS MULTIFÁSICAS	43
2.5.1 Extensão de Sistemas Bifásicos para Trifásicos	44
2.5.2 Modelos para a Curva de Retenção (P_c - S).....	47
2.5.2.1 <i>Scaling</i>	47
2.5.2.2 Incorporação da Histerese	49
2.5.2.3 Saturação Residual do NAPL.....	52
2.5.3 Modelo Condutividade Relativa-Saturação (k_r - S)	53
2.6 COMPARATIVOS ENTRE GEOTECNIA E CIÊNCIAS AMBIENTAIS.....	54
CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	56
3.1 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICA	56

3.2 ENSAIOS PARA A DETERMINAÇÃO DAS CURVAS DE RETENÇÃO.....	56
3.2.1 Descrição do Equipamento	58
3.2.2 Procedimentos Experimentais.....	59
3.2.3.1 Moldagem dos Corpos de Prova.....	59
3.2.3.2 Pedra Porosa Hidrofóbica.....	59
3.2.3.2 Ensaios Ar-Água	61
3.2.3.2 Ensaios Ar-Óleo	63
CAPÍTULO 4 – SOLO E CONTAMINANTE ESTUDADO	65
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO	65
4.1.1 Localização dos Solos Utilizados	66
4.1.2 Caracterização Física	67
4.1.3 Caracterização Granulométrica.....	68
4.1.4 Caracterização Mineralógica	70
4.1.5 Curvas Características.....	72
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DIESEL	73
CAPÍTULO 5 – APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	77
5.1 TEMPO DE EQUALIZAÇÃO	77
5.2.1 Ensaio Ar-Água	77
5.2.2 Ensaio Ar-Óleo	80
5.1 CURVAS DE RETENÇÃO.....	80
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS.....	84
6.1 CONCLUSÕES.....	84
6.2 PERSPECTIVAS FUTUROS	85

LISTAS DE FIGURAS

Figura 2.1: Ilustração da infiltração no solo (a) de um LNAPL e (b) de um DNAPL.	25
Figura 2.2: Forças moleculares no interior de um fluido e na interface entre dois fluidos imiscíveis.	27
Figura 2.3: Distribuição teórica dos fluidos em um sistema trifásico ar-NAPL-água.	28
Figura 2.4: Relação entre o ângulo de contato e as tensões interfaciais.	29
Figura 2.5: Disposição dos fluidos para $C_s^{ow} > 0$	31
Figura 2.6: Configuração dos fluidos quando $C_s^{wo} < 0$	32
Figura 2.7: Configuração dos fluidos quando $C_s^{wo} > 0$	32
Figura 2.8: Configuração dos poros quando a água for o fluido molhante.	33
Figura 2.9: Possível configuração dos poros quando o óleo for o fluido molhante.	33
Figura 2.10: Atuação da tensão interfacial em uma interface curva.	34
Figura 2.11: Modelo idealizado de um tubo capilar.	35
Figura 2.12: Variação da sucção mátrica em relação à saturação do fluido molhante. (a) Saturação pendular e (b) saturação funicular.	38
Figura 2.14: Contribuição do ângulo de contato na histerese.	40
Figura 2.15: Histerese devido à geometria dos poros.	40
Figura 2.16: Condutividade relativa para um sistema NAPL-água.	43
Figura 2.17: Comparações entre os graus de saturações dos NAPL's em sistemas ar-NAPL com a saturação total dos líquidos em sistemas ar-NAPL-água para uma areia quartzosa. Ambas em função da sucção mátrica ar-NAPL.	46
Figura 2.18: Comparações entre a saturação da água em sistemas NAPL-água em sistemas ar-NAPL-água para uma areia quartzosa. Ambas em função da sucção mátrica NAPL-água.	46
Figura 2.19: Grau de saturação (a) real, (b) efetivo e (c) aparente.	51
Figura 2.20: Exemplo peculiar da representação da curva característica encontradas em literaturas geotécnicas.	55
Figura 3.1: Edômetro com controle de sucção.	58
Figura 3.3: Visualização comparativa entre a pedra porosa (a) hidrofóbica e (b) hidrofílica. .	61
Figura 3.4: Configuração do equipamento utilizado na execução dos ensaios sem contaminante.	63
Figura 3.5: Foto da execução de um ensaio ar-água.	64
Figura 4.1: Perfil do solo arenoso e sua respectiva localização.	66

Figura 4.2: Aspecto visual do solo coluvionar e sua respectiva localização.....	67
Figura 4.3: Curvas granulométricas para os solos (a) coluvionar AV e (b) areia sã.....	69
Figura 4.4: Curva granulométrica para a mistura, contendo 30% de solo AV e 70% de areia sã.....	69
Figura 4.5: Curva característica do areia.....	72
Figura 4.6: Curva características do solo AV.....	73
Figura 5.1: Variação do volume de água na amostra de acordo com a sucção para o Ensaio 1.	78
Figura 5.2: Variação do volume de água na amostra de acordo com a sucção para o ensaio 2.	79
Figura 5.3: Variação do volume de óleo na amostra versus a sucção.	80
Figura 5.4: Curvas de retenção ar-água e ar-óleo para o solo estudado.	82

LISTAS DE TABELAS

Tabela 2.1: Propriedades físico-químicas de alguns compostos orgânicos.	23
Tabela 2.2: Valores de tensão interfacial para diferentes sistemas.	27
Tabela 2.3: Relação da molhabilidade dos fluidos.	28
Tabela 2.4: Relação entre o ângulo de contato com a molhabilidade.	30
Tabela 3.1: Propriedades físico-químicas do <i>Glassclad 18</i>	60
Tabela 4.1: Propriedades físicas dos solos que compõem a mistura.	68
Tabela 4.2: Porcentagem das frações encontradas nos solos.	70
Tabela 4.3: Resumo das propriedades mineralógicas dos solos utilizados na composição da mistura.	71
Tabela 4.4: Principais frações obtidas da destilação do petróleo.	74
Tabela 4.5: Porcentagem das frações obtidas no refino do petróleo.	75
Tabela 4.6: Especificações do óleo diesel automotivo.	76
Tabela 5.1: Índices físicos das amostras ensaiadas.	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

^{137}Cs : céσιο 137.

^{241}Am : amerício 241.

ABNT: Associação Brasileira de Norma Técnicas.

ANP: Agência Nacional do Petróleo.

α : constante relacionada à forma da curva de retenção.

α_{nm} : constante relacionada à forma da curva de retenção.

β_{ao} : fator de escala para o sistema ar-óleo.

β_{aw} : fator de escala para o sistema ar-água.

β_{nm} : fator de escala.

β_{ow} : fator de escala para o sistema óleo-água.

C: carbono.

$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SiX}_3$: fórmula química do *Glassclad* 18.

C-H: ligações entre carbono e hidrogênio.

C_s : coeficiente de espalhamento.

C_s^{ow} : coeficiente de espalhamento óleo-água.

C_s^{wo} : coeficiente de espalhamento água-óleo.

$^d\alpha$: constante do modelo para a drenagem.

DNAPL: fase líquida não aquosa densa (*dense nonaqueous phase liquid*).

dS : trajetória principal de drenagem.

e : índice de vazios.

g : aceleração gravitacional.

GLP: gás liquefeito de petróleo.

H: hidrogênio.

h_c : altura capilar.

HC: hidrocarboneto.

$^i\alpha$: constante do modelo para o umedecimento.

IP: índice de plasticidade.

iS : trajetória principal de umedecimento.

KAlSi_3O_8 : feldspato alcalino.

k_{ra} : condutividade relativa do ar.

k_{ro} : condutividade relativa do NAPL.

k_r-S : relação funcional entre condutividade relativa e a saturação.

k_{rw} : condutividade hidráulica relativa.

LL: limite de liquidez.

LNAPL: fase líquida não aquosa leve (*light nonaqueous phase liquid*).

LP: limite de plasticidade.

m : fluido molhante.

n : fluido não molhante.

N: nitrogênio.

NaOH: hidróxido de sódio.

NAPL: fase líquida não aquosa (*nonaqueous phase liquid*).

O: oxigênio.

p : constante relacionada à forma da curva de retenção.

P_c : pressão capilar (sucção mátrica).

P_c^* : pressão capilar (sucção mátrica) *scaling*.

$P_{c_{ao}}$: pressão capilar (sucção mátrica) na interface ar-NAPL.

PCE: tetracloroetileno.

P_{co} : pressão capilar (sucção mátrica) no *datum* do sistema.

$P_{c_{ow}}$: pressão capilar (sucção mátrica) na interface NAPL-água.

P_c - S : relação funcional entre a pressão capilar (sucção mátrica) e a saturação.

P_d : pressão de entrada.

q : constante relacionada à forma da curva de retenção.

r : raio de um tubo capilar.

R : raio de curvatura da interface.

r_1 e r_2 : raios de curvatura principais da interface.

S: enxofre.

S^* : grau de saturação *scaling*.

\underline{S}_a : grau de saturação efetivo do ar (sistema trifásico).

\underline{S}_{af} : grau de saturação efetivo do ar livre.

\underline{S}_{at} : grau de saturação efetivo do ar aprisionado.

\underline{S}_{ato} : grau de saturação efetivo do ar aprisionado no NAPL.

\underline{S}_{atw} : grau de saturação efetivo do ar aprisionado na água.

SiO₂: quartzo.

S_m : grau de saturação do fluido molhante.

\underline{S}_m^{nm} : grau saturação efetivo do fluido molhante para o sistema bifásico em questão.

S_o : grau de saturação do NAPL (sistema trifásico).

\underline{S}_o : grau de saturação efetivo do NAPL (sistema trifásico).

S_o^{ao} : grau de saturação do NAPL no sistema ar-NAPL.

\underline{S}_o^{ao} : grau de saturação efetivo do NAPL para o sistema ar-NAPL.

\underline{S}_{of} : grau de saturação efetivo do NAPL livre.

\underline{S}_{oi} : grau de saturação efetivo do NAPL aprisionado.

S_r : grau de saturação residual do fluido molhante.

S_t : grau de saturação total dos líquidos (sistema trifásico).

\underline{S}_t : grau de saturação efetivo total dos líquidos (sistema trifásico).

$\underline{\underline{S}}_t$: grau de saturação aparente dos líquidos totais.

S_w : grau de saturação da água (sistema trifásico).

\underline{S}_w : grau de saturação efetiva da água (sistema trifásico).

$\underline{\underline{S}}_w$: grau de saturação aparente da água (sistema trifásico).

\underline{S}_w^{aw} : grau de saturação efetivo da água para o sistema ar-água.

S_w^{ow} : grau de saturação da água no sistema NAPL-água.

\underline{S}_w^{ow} : grau de saturação efetivo da água para o sistema NAPL-água.

TCE: tricloroetileno.

u_a : pressão de ar.

UCT: *United Chemical Technologies, Inc.*

u_m : pressões do fluido molhante.

u_{m0} : pressão do fluido molhante no *datum* do sistema.

u_n : pressão do fluido não molhante.

u_{n0} : pressão do fluido não molhante no *datum* do sistema.

u_w : pressão de água.

w : teor de umidade.

γ_s : peso específico real dos grãos.

θ_c : ângulo de contato.

ρ_m : densidade do fluido molhante.

ρ_n : densidade do fluido não molhante.

ρ_w : densidade da água.

σ_{ao} : tensão interfacial ar-NAPL.

σ_{aw} : tensão interfacial ar-água.

σ_{nm} : tensão interfacial entre o fluido não molhante e o fluido molhante.

σ_{ow} : tensão interfacial NAPL-água.

σ_{sm} : tensão interfacial entre a superfície sólida e o fluido molhante.

σ_{sn} : tensão interfacial entre a superfície sólida e o fluido não molhante.

σ_v : tensão vertical.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 ASPECTOS GERAIS

O modelo energético brasileiro emprega combustíveis fósseis, obtidos a partir do processo de refino de petróleo, como uma das principais fontes de energia. A grande quantidade produzida e demandada destes produtos faz com que estes sejam transportados e de alguma forma armazenados por todo o território nacional. Não é incomum que os combustíveis transformem-se em passivos ambientais, tornando-se uma séria ameaça à qualidade dos solos e das águas de subsuperfície, tendo em vista que muitos dos compostos químicos presentes em suas composições são extremamente perigosos e tóxicos ao trato humano. Com a crescente conscientização da sociedade e das autoridades em relação à preservação do meio ambiente e do bem estar dos cidadãos, diferentes áreas de conhecimento se fundem buscando a minimização dos impactos e a remediação dos danos decorrentes de atividades antrópicas. Frente a isso, o completo entendimento em micro e macro-escala do comportamento dos contaminantes orgânicos no solo vem se tornando o objeto de diversos estudos recentemente realizados no meio acadêmico.

A total compreensão do processo de transporte e destino dos contaminantes no substrato é particularmente importante e, assim sendo, modelos numéricos têm um papel fundamental no auxílio em relação às tomadas de decisões e manejo de áreas contaminadas. No entanto, a análise de um solo contaminado por um derivado de petróleo, tal como o óleo diesel, é muito pouco estudada no meio geotécnico. Isto porque ocorre o desenvolvimento de uma fase adicional no solo, transformando o que era anteriormente um sistema bifásico (composto por ar e água) em um sistema trifásico que é extremamente complexo. Modelos convencionais não descrevem a realidade, uma vez que somente consideram o fluxo dos constituintes solúveis dos compostos orgânicos, não considerando o movimento advectivo multifásico das fases (ar, contaminante e água). Modelos numéricos mais precisos necessitam de informações sobre a curva de retenção e a relação condutividade relativa-saturação (k_r-S) do meio em questão. Tais propriedades constitutivas de sistemas trifásicos, que regem o fluxo multifásico

dos fluidos, são mais complicadas de serem obtidas do que em sistema bifásico. Portanto, tornou-se bastante convencional o uso de um artifício para determinar as relações constitutivas do sistema trifásico a partir das curvas de retenção obtidas em sistemas bifásicos.

Os métodos comumente utilizados na obtenção das curvas de retenção (relações P_c-S) em sistemas bifásicos necessitam de modificações para tornarem-se capazes de determinar tais relações para sistemas trifásicos. Porém, os ensaios tornam-se dispendiosos e envolvem um conjunto de sistemas muito mais complexos (como por exemplo: raios gama, condutividade elétrica e etc). Assim sendo, nesta dissertação optou-se pelo desenvolvimento de uma célula multifásica, a partir de um edômetro com controle de sucção. Este equipamento é constituído de duas pedras porosas cerâmicas, uma com característica hidrofóbica e ou outra hidrofílica, que permitem a continuidade hidráulica das fases fluidas presentes no meio com reservatórios externos. Este método foi escolhido, pois há a possibilidade do controle independente das pressões de água, do contaminante e do ar, bem como a medição direta da variação do volume dos fluidos que entram ou saem do solo. Com o edômetro é possível executar os ensaios ar-água enquanto que a célula multifásica permite também ensaios ar-óleo, óleo-água e ar-óleo-água.

1.2 OBJETIVOS

O presente estudo visa desenvolver um equipamento com a finalidade de avaliar as características capilares de um solo não saturado quando contaminado por óleo diesel. A partir da curva de retenção de sistemas bifásicos, é possível inferir-se as relações constitutivas para sistemas trifásicos. Assim sendo, os objetivos específicos desta dissertação são os seguintes:

- a) analisar o desempenho do edômetro com controle de sucção com uma placa de pressão na obtenção da relação P_c-S no sistema ar-água;
- b) adaptar um edômetro com controle de sucção em uma célula multifásica, a partir da transformação de uma pedra porosa cerâmica padrão em hidrofóbica;
- c) execução de ensaios preliminares na obtenção das curvas de retenção em sistemas ar-óleo e óleo-água.

1.3 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

O presente trabalho divide-se em seis capítulos, incluindo o Capítulo 1 – Introdução, na seguinte maneira:

O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica com os temas relevantes para o desenvolvimento do trabalho, tais como: propriedades físico-químicas dos fluidos imiscíveis, princípios dos sistemas multifásicos e suas propriedades constitutivas.

Apresenta-se no Capítulo 3 a metodologia e os procedimentos experimentais realizados e adotados durante a condução dos ensaios.

No Capítulo 4 são descritas as propriedades físicas e químicas do solo bem como do contaminante utilizado (óleo diesel).

O Capítulo 5 apresenta os resultados experimentais obtidos conjuntamente com suas respectivas análises.

E por fim, no Capítulo 6 são apresentadas as principais conclusões obtidas no desenvolvimento do trabalho e algumas sugestões para futuras pesquisas a serem conduzidas.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo tem o objetivo de apresentar as principais peculiaridades de solos contaminados por compostos orgânicos bem como as propriedades relevantes dos fluidos e dos sistemas formados por fluidos imiscíveis (multifásicos).

2.1 INTRODUÇÃO

Existem duas maneiras distintas de dois ou mais fluidos coexistirem no interior dos poros do solo. Quando um dos fluidos é completamente solúvel no outro, ambos se comportam como uma fase única e contínua, não havendo a formação de uma fronteira física (interface) entre eles. Por outro lado, quando os fluidos são insolúveis, há o desenvolvimento de uma interface entre os fluidos, ao longo da qual existe uma descontinuidade na densidade e na pressão de ambos. Em tais situações, os fluidos são considerados imiscíveis e comportam-se como fases distintas, homogêneas e contínuas. Os compostos orgânicos estão dentre estas substâncias que apresentam características de imiscibilidade, destacando-se o petróleo e seus derivados. Uma vez na região não saturada do solo, tais compostos ocasionam o desenvolvimento de uma fase adicional às fases pré-existentes (ar e água), tornando um sistema que anteriormente era bifásico em um sistema trifásico, muito mais complexo de ser analisado.

Assim sendo, esta revisão bibliográfica tem por intuito introduzir as principais propriedades físico-químicas dos fluidos imiscíveis, bem como as características preponderantes de sistemas de fluidos multifásicos. Todavia, ressalta-se que muitos compostos orgânicos não são completamente insolúveis em água e, conjuntamente com as fases imiscíveis, uma fração do contaminante está presente na fase aquosa, de forma dissolvida, e na forma gasosa. Portanto, fica evidente que uma avaliação completa de solos contaminados por tais substâncias deve considerar a presença de contaminantes nas três formas.

2.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS FLUIDOS IMISCÍVEIS

Muitos fluidos contaminantes do solo são formados por diversos compostos químicos, os quais apresentam características físico-químicas bastante diversificadas. Algumas destas propriedades são fundamentais para o entendimento do processo de contaminação do meio físico. Nas seções que seguem serão apresentadas as propriedades mais importantes e um resumo destas, para diversos compostos, pode ser visualizado na Tabela 2.1.

2.2.1 Miscibilidade

Um composto orgânico coexiste como uma fase separada, ou seja, imiscível quando em contato com a água. Isto ocorre, pois há o desenvolvimento de uma interface física, ocasionada por diferenças físico-químicas entre os fluidos, que os impedem de se misturar (Huling e Weaver, 1991; Newell *et al.*, 1995). A formação desta interface acontece devido à atuação de forças interfaciais, que atuam tangencialmente à fronteira entre as fases (Corey, 1994). Assim sendo, estas substâncias são conhecidas como fases líquidas não aquosas (*nonaqueous phase liquids* – NAPL).

2.2.2 Densidade

A relação entre a massa específica de um líquido e a massa específica de um mesmo volume de água a 4°C é denominada densidade. Além das condições de temperatura e pressão, esta propriedade também é dependente do peso molecular, das interações moleculares e da estrutura dos compostos (Huling e Weaver, 1991). Os NAPL's com a densidade menor que a da água são conhecidos como fase líquida não aquosa leve (*light nonaqueous phase liquids* - LNAPL), e os com a densidade maior que a da água como fase líquida não aquosa densa (*dense nonaqueous phase liquids* – DNAPL). Ao atingir a região de transição entre as zonas não saturada e saturada, o contaminante poderá flutuar sob o nível da água (LNAPL) ou penetrar na zona saturada do solo (DNAPL). Além da flutuabilidade do NAPL, a densidade também está ligada à mobilidade do contaminante nos meios porosos (Newell *et al.*, 1995). O petróleo e os seus derivados (gasolina, óleos, querosene e etc.) são exemplos de LNAPL. Já os DNAPLS são os compostos orgânicos clorados (clorobenzeno, clorofenóis, tetracloroetileno e etc.), substâncias normalmente provenientes de atividades que produzem solventes, pesticidas dentre outras.

Tabela 2.1: Propriedades físico-químicas de alguns compostos orgânicos.

Componente	Solubilidade em água (mg/l)	Massa específica (g/cm ³)	Viscosidade cinemática (cst)	Viscosidade dinâmica ou absoluta (cp)	Temperatura ¹ (°C)
Fase aquosa	-	1,000 ± 0,002	0,98 ± 0,01	0,98 ± 0,01	22 – 24
Soltrol – 130	-	0,753 ± 0,002	1,93 ± 0,01	1,45 ± 0,01	22 – 24
Soltrol – 170	muito fraco	0,78	2,6	2,028	20
Querosene	-	0,807 ± 0,002	2,15 ± 0,01	1,73 ± 0,01	22 – 24
Gasolina	36	0,731 ± 0,005	0,66 ± 0,01	0,48 ± 0,01	22 – 24
n – decano	-	0,727 ± 0,002 ^(21°C)	1,25 ± 0,01	0,91 ± 0,01	22 – 24
Benzeno	1750	0,877	0,745	0,652	20
Tolueno	535	0,861 ± 0,002	0,685 ^(20°C)	0,590 ^(20°C)	22 – 24
PCE (*)	37	1,614 ± 0,005	0,54 ± 0,01	0,87 ± 0,01	22 – 24
Tetracloroeto de carbono	757	1,599 ± 0,002	1,66 ± 0,01 ^(21°C)	1,05 ± 0,01 ^(21°C)	22 – 24
Diesel	2 – 6	0,82 ± 0,02	-	1,1 – 3,5	20
Petróleo bruto	20 – 40	0,7 – 0,98	-	8 – 87	20

(Fonte: Alzoghbi - Massaad, 2001. * Percloroetileno.)

2.2.3 Viscosidade

¹ Os valores das propriedades apresentadas foram obtidas para as temperaturas indicadas na última coluna da Tabela 2.1, exceto quando indicada entre parênteses.

É a propriedade de um fluido em resistir às forças que tendem a deslocar as partículas que o constituem em relação umas às outras, podendo ser considerada com um atrito interno (Alzoghbi-Massaad, 2001). A viscosidade retrata a facilidade do contaminante em fluir, ou seja, quanto menor for a viscosidade mais facilmente o contaminante penetrará no solo e deslocar-se-á no interior de seus poros. Substâncias que possuem viscosidade alta, como óleo diesel, movem-se com velocidades entre 2 a 10 vezes menores que a água (Schwille, 1987 *apud* por Huling e Weaver, 1991).

2.2.4 Solubilidade

A solubilidade de um contaminante quantifica a parcela que irá se solubilizar na presença da fase aquosa. Esta característica está relacionada com o peso molecular e a complexidade estrutural do composto orgânico (Huling e Weaver, 1991). Devido à sensibilidade a variações meteorológicas, os produtos derivados do petróleo possuem solubilidade bastante variável (Alzoghbi-Massaad, 2001). Substâncias mais solúveis são facilmente transportadas pela água, ocorrendo menos contaminação residual na região não saturada e plumas de contaminação mais extensas do que aquelas produzidas por compostos menos solúveis.

2.2.5 Volatilidade e Pressão de Vapor

A volatilidade é a propriedade que relaciona a mudança de estado de um composto orgânico da fase líquida para a fase gasosa. Esta propriedade também está relacionada com a quantidade de contaminante que fica retida pelo solo, uma vez que, quanto mais volátil for um composto, mais facilmente esta irá para a atmosfera (Alzoghbi-Massaad, 2001). A constante de Henry é o parâmetro que auxilia na observação da volatilidade do contaminante. Esta propriedade é dependente da solubilidade e da pressão de vapor, sendo esta última, a propriedade que determina o quão rápido um composto orgânico volatiliza-se e evapora da fase líquida.

2.3 MODELOS CONCEITUAIS DO FLUXO DE NAPL'S

Os compostos orgânicos, quando despejados no solo, movem-se descendentemente sob atuação da força gravitacional e lateralmente devido a forças capilares (Huling e Weaver, 1991; Abriola, 1989), existindo como uma fase distinta, deslocando o ar e a água existentes nos poros (Hasan, 1996). Sabe-se que o transporte destes compostos orgânicos no meio poroso é dependente da quantidade liberada (Huling e Weaver, 1991; Newell *et al.*, 1995;

Hasan, 1996), das características do solo e da variação da altura do nível d'água (Sharma e Mohamed, 2003). Quando o volume de contaminante liberado no solo for pequeno o transporte limita-se à região não saturada, pois o contaminante fica retido devido principalmente à atuação da tensão interfacial (Abriola, 1989), e em alguns casos por interações físico-químicas (Alzoghbi-Massaad, 2001). Além do mais, adicionalmente à fase imiscível, uma parcela do contaminante volatiliza. As águas provenientes de chuvas podem dissolver os tais vapores orgânicos bem como a parcela de contaminante que se encontra sob forma residual, transportando-os diretamente para a região saturada.

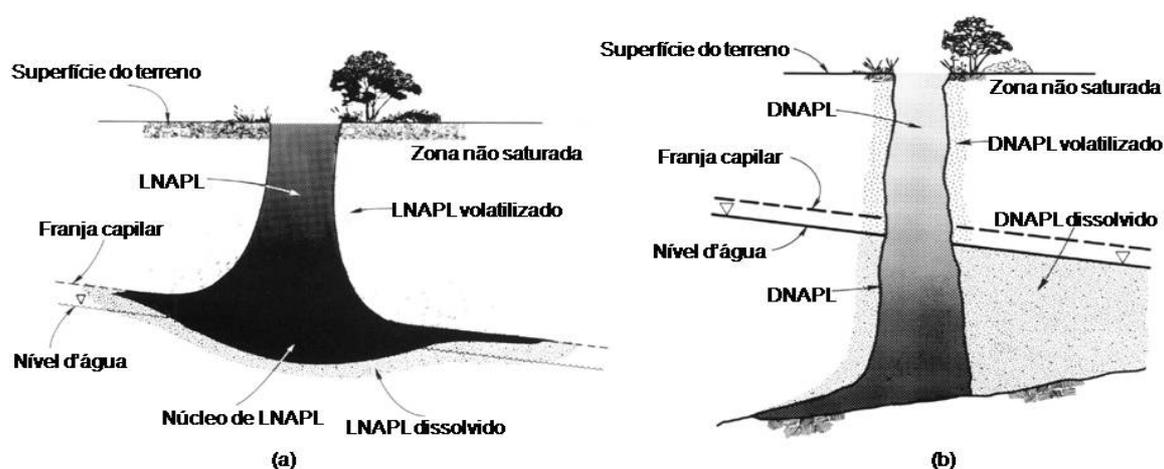


Figura 2.1: Ilustração da infiltração no solo (a) de um LNAPL e (b) de um DNAPL (Baseado em: Pinder e Abriola, 1985).

No entanto, quando o volume liberado de contaminante for maior do que o solo é capaz de imobilizar, o NAPL se deslocará através da zona não saturada atingindo a franja capilar e, conseqüentemente, a região saturada do solo. A partir deste ponto, existe um comportamento distinto do contaminante em relação a este ser menos denso (LNAPL) ou mais denso (DNAPL) que a água. Os LNAPL's espalham-se sobre o nível d'água, formando uma camada ou lente de contaminante. À medida que o LNAPL for atingindo a franja capilar, o aumento na espessura, bem como no peso, da camada de contaminante pode provocar uma depressão do nível de água natural (Abriola, 1989). Como o LNAPL está em contato direto com a água, parte do composto poderá dissolver, formando uma pluma de contaminação. Já os DNAPL continuam sua migração descendente até atingir um substrato impermeável, uma vez que a massa de água não oferece nenhum tipo de impedimento à sua trajetória. Similarmente à região não saturada, o DNAPL fica aprisionado no interior da zona saturada, atuando como uma fonte contínua de contaminação. A Figura 2.1 exemplifica o transporte de ambos os

contaminantes, LNAPL e DNAPL. Informações adicionais em relação ao movimento das lentes de LNAPL e DNAPL localizadas respectivamente sobre o nível freático d'água e no substrato impermeável podem ser encontradas em Bear e Ryzhik (1998) dentre outros.

2.4 PRINCÍPIOS DOS SISTEMAS MULTIFÁSICOS

A principal característica de um solo, quando contaminado por um composto orgânico, é o desenvolvimento de uma fase fluida adicional (NAPL) às fases pré-existentes dentro de seus poros. A complexidade do processo de contaminação do solo por compostos orgânicos torna fundamental a compreensão de alguns princípios multifásicos. Tais princípios serão apresentados nas seções que seguem.

2.4.1 Tensão Interfacial

Quando em contato, diferentes fases desenvolvem uma energia interfacial que acarreta em uma interface física entre ambas. Esta energia, consequência do desequilíbrio das forças de atração entre as moléculas internas de cada fase e àquelas na superfície de contato, é denominada de tensão interfacial (Bear, 1972). Especificamente, este fenômeno ocorre porque no interior de uma fase as moléculas são rodeadas por outras moléculas idênticas, as quais exercem forças coesivas umas em relação às outras. Todavia, as moléculas na interface são atraídas pela sua própria fase com uma força maior do que a força de atração exercida pela fase com a qual é imiscível (Figura 2.2). A tensão interfacial pode ser definida, de acordo com Bear (1972), como sendo o trabalho necessário para separar uma unidade de área entre dois fluidos imiscíveis. Tal interface pode ocorrer entre uma fase sólida e uma fase fluida ou entre duas fases fluidas. Entre fluidos, a interface pode ser entre dois líquidos ou entre um líquido e um gás, sendo nesse caso, denominada de tensão superficial (Wilson *et al.*, 1990). Na Tabela 2.2, apresentam-se alguns sistemas com seus respectivos valores de tensões interfaciais.

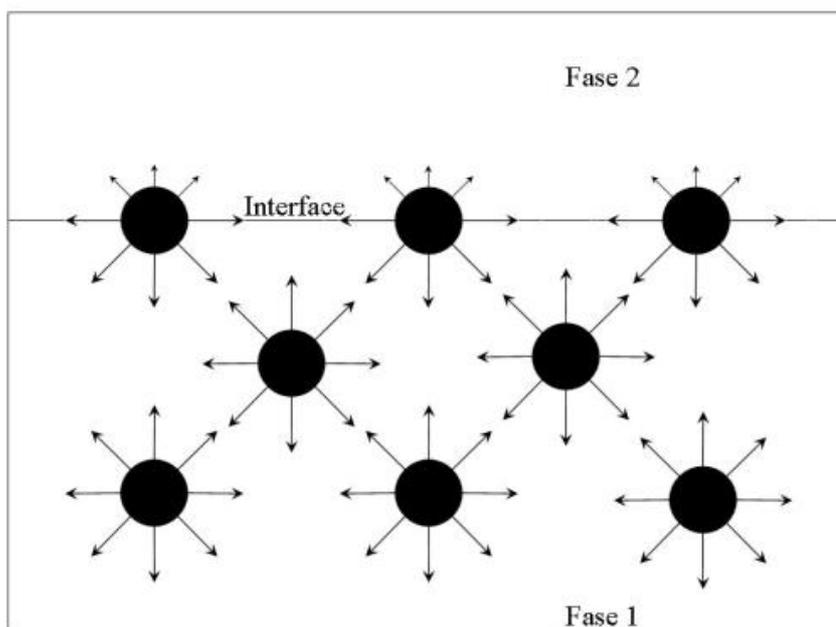


Figura 2.2: Forças moleculares no interior de um fluido e na interface entre dois fluidos imiscíveis (Modificado de: Alzoghbi-Massaad, 2001).

Tabela 2.2: Valores de tensão interfacial para diferentes sistemas.

SISTEMA	Tensão interfacial ($10^{-3} N/m$)
Ar-água	70
Ar-óleo	20-50
Ar-mercúrio	500
Água-óleo	30
Vidro-ar	200-300
Fluido-mineral	100

(Fonte: Lefebvre, 2003)

2.4.2 Molhabilidade e Ângulo de Contato

Uma vez que fluidos distintos e imiscíveis entram em contato, um destes fluidos possuirá preferência em espalhar-se ou aderir-se nas superfícies sólidas. Este comportamento é denominado molhabilidade. Newell *et al.* (1995) destacam que o fluido molhante (m) é aquele que possui a prioridade em cobrir as superfícies sólidas e ocupar os menores poros do solo, enquanto que o fluido não molhante (n) está restrito a ocupar os maiores poros do solo (Figura 2.3). A Tabela 2.3 apresenta os respectivos fluidos molhante e não molhante para quatro sistemas.

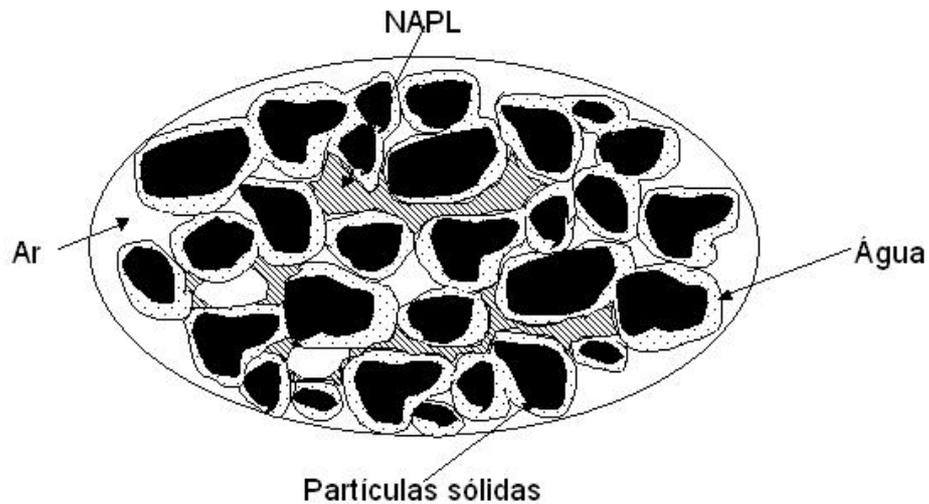


Figura 2.3: Distribuição teórica dos fluidos em um sistema trifásico ar-NAPL-água.

Tabela 2.3: Relação da molhabilidade dos fluidos.

Sistema	Fluido molhante	Fluido não molhante
Ar-água	Água	Ar
Ar-NAPL	NAPL	Ar
NAPL-água	Água	NAPL
Ar-NAPL*-água	Água	Ar

(*Molhabilidade intermediária - água>NAPL>ar. Fonte: Hasan, 1996)

Quando o sistema for constituído de um fluido líquido e outro gasoso, normalmente o primeiro é o fluido molhante. Todavia, quando o sistema for constituído por dois líquidos imiscíveis, caso do sistema NAPL-água, a molhabilidade pode ser dividida da seguinte maneira (Lefebvre, 2003):

- a) *molhabilidade intermediária (neutra)*: expressa a atração relativa da água ou do óleo pelas superfícies sólidas. Ocorre quando a atração de ambos os fluidos é a mesma;
- b) *molhabilidade uniforme (homogênea)*: todas as partículas sólidas do meio têm a mesma atração pelos fluidos presentes. Situação improvável para meios geológicos;

- c) *molhabilidade mista*: situação em que diferentes partes do meio possuem diferentes graus ou tipos de molhabilidade. Caso comum de reservatórios de petróleo;
- d) *molhabilidade completa*: neste caso, o fluido molha inteira e igualmente todas as superfícies sólidas.

A molhabilidade de um sistema está relacionada a um ângulo de contato (θ_c), que por convenção pode variar de 0° a 180° . Este ângulo é função das tensões interfaciais desenvolvidas no sistema, *ver* Figura 2.4, podendo ser expresso matematicamente pela equação de Young-Dupré:

$$\cos \theta_c = \frac{\sigma_{ns} - \sigma_{ms}}{\sigma_{nm}} \quad (2.1)$$

onde: σ_{ns} , σ_{ms} e σ_{nm} são as respectivas tensões interfaciais formada entre o fluido não molhante e a superfície sólida ; o fluido molhante e a superfície sólida ; e o fluido não molhante e o fluido molhante. Quando $\cos \theta_c < 1$, o fluido molhante espalha-se indefinidamente sobre a superfície sólida.

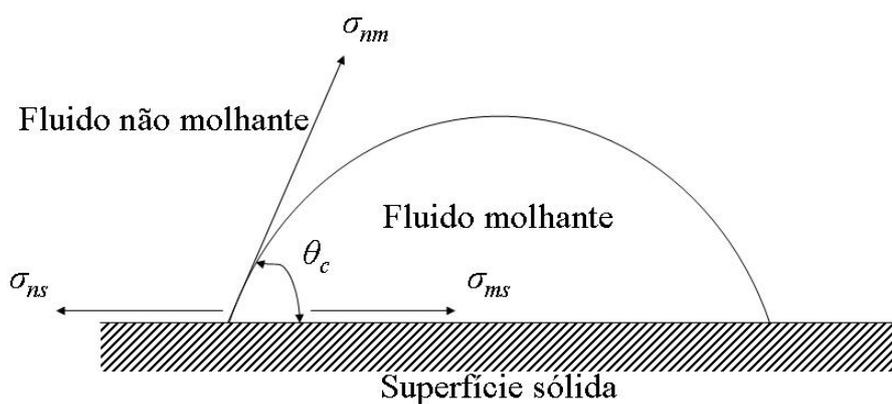


Figura 2.4: Relação entre o ângulo de contato e as tensões interfaciais.

Para o sistema NAPL-água, Anderson (1986), *apud* Alzoghbi-Massaad (2001), determinou três situações na qual o ângulo de contato indica se o meio será preferencialmente molhado pela água ou pelo NAPL (*vide* Tabela 2.4).

Diversos fatores causam influência na molhabilidade de sistemas NAPL-água. Dentre estes fatores, destacam-se: (i) as características das partículas (mineralogia, carga elétrica, energia,

geometria e rugosidade); (ii) a composição química dos fluidos (acidez, presença de metais, etc.); (iii) condições ambientais (presença de matéria orgânica, temperatura e pressão); (iv) presença de agentes surfactantes; (v) histórico de saturação do meio (Mercer e Cohen, 1990 *apud* Newell *et al.*, 1996; Lefebvre, 2003). Os efeitos de tais fatores podem ser observados em reservatórios de petróleo bem como em solos contaminados por compostos orgânicos. No primeiro, tanto o óleo quanto a água podem estar adsorvidos nas partículas sólidas, determinando qual é o fluido molhante do sistema. Porém, a situação em que o óleo é o fluido molhante é temporária, pois em longo prazo, a água substitui quase todos os constituintes do petróleo que estão aderidos nas superfícies sólidas (Corey, 1994). Já para o segundo, quando o principal mineral constituinte do meio físico for o quartzo, a água é o fluido molhante. Contudo, em alguns casos a presença de calcita pode fazer com que o contaminante orgânico seja o fluido molhante. Isto é possível, pois a superfície da calcita é carregada positivamente, enquanto que a superfície do quartzo (e outros silicatos) é carregada negativamente (Lefebvre, 2003).

Tabela 2.4: Relação entre o ângulo de contato com a molhabilidade.

θ_c	Tipo de molhabilidade	Fluido molhante	Forma
$<70^\circ$	Completa	Água	
$>110^\circ$	Completa	NAPL	
$70^\circ < \theta_c < 110^\circ$	Intermediária ou neutra	Água e NAPL	

2.4.2.1 Coeficiente de Espalhamento

Devido à dificuldade da determinação do ângulo de contato entre os fluidos, Adamson (1986) *apud* Keller e Chen (2003) determinou, através do balanço das forças atuantes na interface, o coeficiente de espalhamento (C_s):

$$C_s = \sigma_{aw} - \sigma_{ow} - \sigma_{ao} \quad (2.2)$$

onde: σ_{aw} , σ_{ow} , e σ_{ao} são as tensões interfaciais ar-água, óleo-água e ar-óleo respectivamente. De modo geral, $\sigma_{aw} > \sigma_{ao} > \sigma_{ow}$, no entanto a soma das tensões interfaciais $\sigma_{ao} + \sigma_{ow}$ pode ser maior que σ_{aw} , resultando em $C_s < 0$. Como decorrência de um coeficiente de espalhamento negativo, em um sistema trifásico o NAPL formará preferencialmente gotas e não irá espalhar-se sobre a superfície sólida. Este caso é típico para o decano e hidrocarbonetos com cadeias carbônicas maiores, bem como para o tetracloroetileno (Keller e Chen, 2003). Já para o caso em que o coeficiente de espalhamento for positivo, o NAPL irá se espalhar entre a água e o ar, caso comum para os LNAPL (Alzoghbi-Massaad, 2001).

Apesar da tensão interfacial não ser constante ao longo do tempo (Alzoghbi-Massaad, 2001), com base em C_s , pode-se determinar qual fluido irá espalhar-se preferencialmente sobre as partículas sólidas, ou seja, molhar o sistema. Assim sendo, é plausível idealizar possíveis configurações de como os fluidos em um sistema trifásico se distribuirão no interior dos poros do meio (Billiote, 1999; Vizika, 1998).

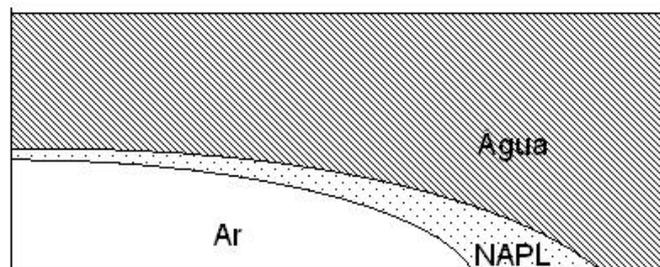


Figura 2.5: Disposição dos fluidos para $C_s^{ow} > 0$ (Modificado de: Billiote, 1999)

Billiote (1999) presumiu três possíveis configurações dos fluidos em sistema trifásico em função do valor do coeficiente de espalhamento ($C_s^{ow} = \sigma_{aw} - \sigma_{ow} - \sigma_{ao}$) ser maior ou menor do que zero. Quando $C_s^{ow} > 0$, o fluido de molhabilidade intermediária irá espalhar-se entre o ar e a água (Figura 2.5). Quando $C_s^{ow} < 0$, o fluido de molhabilidade intermediária não irá espalhar-se, havendo duas prováveis configurações. Para estes casos, o C_s do fluido molhante em face ao fluido de molhabilidade intermediária é considerado da seguinte maneira (Billiote, 1999): $C_s^{wo} = \sigma_{ao} - \sigma_{ow} - \sigma_{aw}$. Quando $C_s^{wo} < 0$, a linha de contato entre os fluidos é estável,

assumindo uma configuração como a ilustrada na Figura 2.6. No entanto, quando $C_s^{wo} > 0$, o fluido molhante irá esparramar-se entre os outros dois como mostra Figura 2.7.

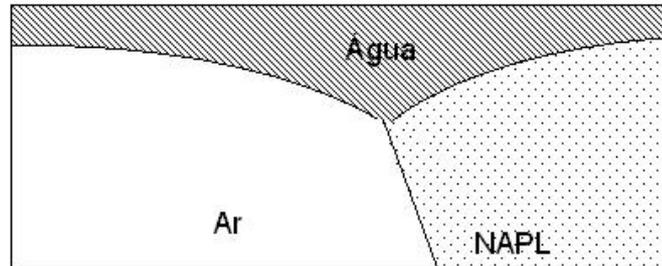


Figura 2.6: Configuração dos fluidos quando $C_s^{wo} < 0$ (Modificado de Billiote, 1999).

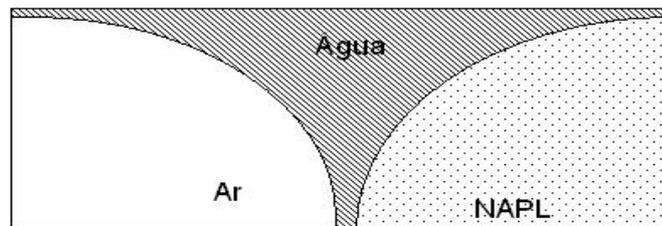


Figura 2.7: Configuração dos fluidos quando $C_s^{wo} > 0$ (Modificado de Billiote, 1999).

Similarmente a Billiote (1999), baseado no valor de C_s , Vizika *et al.* (1998) também vislumbraram diferentes configurações que os fluidos nos poros podem assumir tanto para um sistema molhado pela água quanto para um sistema molhado pelo óleo. Em sistemas no qual a água é o fluido molhante, se C_s for positivo, o óleo forma uma película sobre a água (Figura 2.8a). Caso contrário, a ausência ou a quebra desta película pode causar descontinuidade (Figura 2.8c) ou aprisionamento do óleo (Figura 2.8b). Já em sistemas preferencialmente molhados pelo óleo, este estará presente como uma fase contínua cobrindo as superfícies sólidas. À medida que a fase gasosa adentra os poros contendo bolhas d'água (Figura 2.9a), ocorre o deslocamento do óleo até atingir esta bolha. Esta aumenta (Figura 2.9b) bloqueando o deslocamento da água (Figura 2.9c).

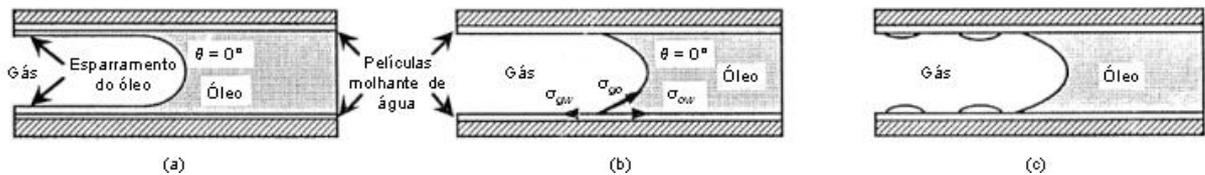


Figura 2.8: Configuração dos poros quando a água for o fluido molhante (Baseado em: Vizika, 1998).

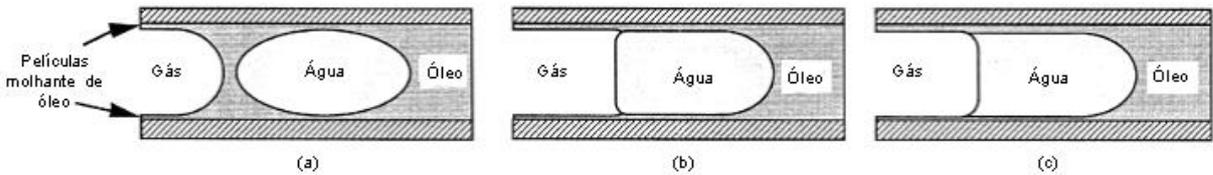


Figura 2.9: Possível configuração dos poros quando o óleo for o fluido molhante (Baseado em: Vizika, 1998).

2.4.3 Teoria da Capilaridade

Dois ou mais fluidos imiscíveis, quando em contato dentro dos poros do solo, são submetidos a forças capilares e gravitacionais, esta última devido à diferença na densidade dos fluidos. Ao longo do contato entre duas fases, há uma descontinuidade de pressão que torna esta interface curva (menisco). Esta curvatura, do ponto de vista da capilaridade, é a principal propriedade do sistema (Leverett, 1941), sendo a diferença de pressão ao longo desta superfície curva denominada de pressão capilar:

$$P_c = u_n - u_m \tag{2.3}$$

onde: u_n e u_m são as pressões dos fluidos não molhante e molhante respectivamente. De modo geral, a pressão no lado côncavo da interface, isto é, a pressão do fluido não molhante, é maior do que a pressão do fluido molhante. Segundo Bear (1972), a pressão capilar pode também ser definida como a tendência do meio em atrair o fluido molhante e repelir o fluido não molhante.

Em micro-escala, observa-se que o formato da interface, e conseqüentemente a pressão capilar, relaciona-se com a tensão interfacial desenvolvida entre as fases (σ_{nm}), bem como com os raios de curvatura principais r_1 e r_2 de interface (Figura 2.10). Através do balanço das forças atuantes, chega-se à Equação 2.4, conhecida como Equação de Laplace:

$$P_c = \sigma_{nm} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.4)$$

Quando o raio de curvatura for igual em todas as direções, os raios principais são iguais ao raio de curvatura da interface ($r_1 = r_2 = R$), e a Equação 2.4 simplifica-se para:

$$P_c = \frac{2\sigma_{nm}}{R} \quad (2.5)$$

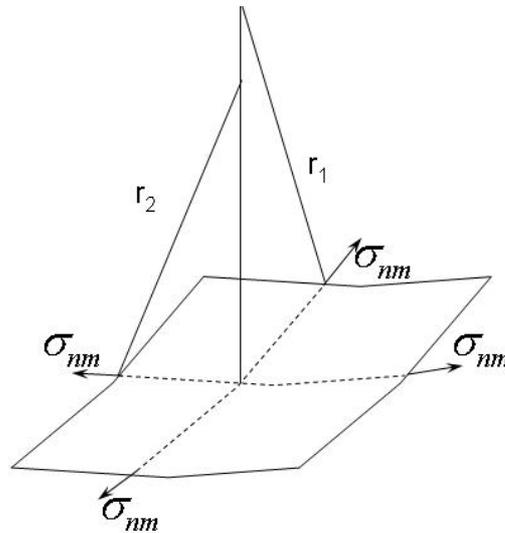


Figura 2.10: Atuação da tensão interfacial em uma interface curva (Baseado em: Corey, 1994).

Devido à complexidade e a irregularidade da geometria dos poros do solo, modelos idealizados do espaço poroso são normalmente adotados para determinar a pressão capilar. A geometria dos poros e a textura do meio exercem influência nos raios de curvatura das interfaces (Lefebvre, 2003). Por exemplo, assumindo-se que o meio é composto por diversos tubos capilares, como o representado na Figura 2.11, tem-se que:

$$P_c = \frac{2\sigma_{nm} \cos \theta_c}{r} \quad (2.6)$$

sendo r o raio do tubo capilar. A Equação 2.6 pode ser aplicada para qualquer interface, independentemente do par de fluidos imiscíveis que compõem o sistema. Todavia, as constantes físicas (tensão interfacial e ângulo de contato) que aparecem são obtidas para cada uma das interfaces em questão (Leverett, 1941).

Quando dois fluidos imiscíveis coexistem sob equilíbrio estático nos poros do solo, é possível determinar a maneira em que estes se distribuem verticalmente. Em um sistema como o da Figura 2.11, na qual as condições de equilíbrio são cumpridas, é possível aplicar-se a equação de distribuição de pressão para um sistema de fluidos estáticos para ambos fluidos. Portanto, tem-se:

$$u_m - u_{m_0} = -\rho_m g h_c \tag{2.7a}$$

$$u_n - u_{n_0} = -\rho_n g h_c \tag{2.7b}$$

onde: u_m e u_n são as pressões na altura capilar h_c , u_{m_0} e u_{n_0} são as pressões na altura do *datum* do sistema; ρ_m e ρ_n as densidades dos fluidos; g a aceleração gravitacional; sendo os subscritos m e n referentes às fases molhante e não molhante respectivamente. A pressão capilar é obtida subtraindo-se a Equação (2.7a) da Equação (2.7b):

$$P_c = (\rho_m - \rho_n) g h_c + P_{c_0} \tag{2.8}$$

onde P_{c_0} é a pressão capilar no *datum* do sistema. A Equação 2.8 expressa a maneira como os fluidos estarão distribuídos verticalmente nos poros em relação à P_c .

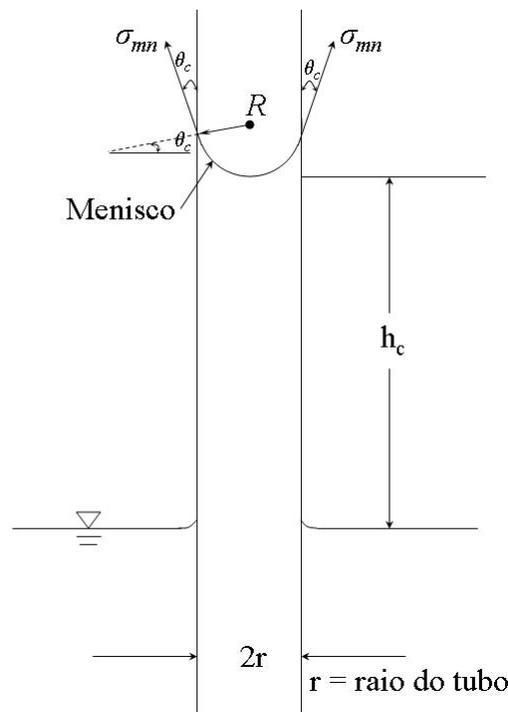


Figura 2.11: Modelo idealizado de um tubo capilar (Baseado em: Fredlund e Rahardjo, 1993).

É importante ressaltar que P_c pode ser chamada de sucção mátrica² (Bear, 1972; Fredlund e Rahardjo, 1993; Corey, 1994; dentre outros). Esta denominação é utilizada para indicar a pressão negativa dos líquidos, em um sistema bi ou trifásico, ao adotar-se que a pressão de ar em todo o meio é zero (pressão atmosférica). Por exemplo, supondo que os fluidos molhante e não molhante na Figura 2.11 são a água e o ar respectivamente. No *datum* do sistema, a pressão de água é atmosférica. Portanto, assumindo-se que a densidade do ar é zero, a Equação (2.8) fica:

$$P_c = \rho_w g h_c \quad (2.9)$$

onde ρ_w é a densidade da água.

Mas a Equação 2.3 define a sucção mátrica com sendo diferença de pressão entre o fluido molhante e não molhante, neste caso água e ar respectivamente. Portanto:

$$u_a - u_w = \rho_w g h_c \quad (2.10)$$

onde: u_a é a pressão de ar e u_w a pressão de água. Como $u_a = 0$, tem-se que:

$$u_w = -\rho_w g h_c \quad (2.11)$$

Todavia, Corey (1994) destaca que há casos nos quais os fluidos não se encontram sob condição de pressão atmosférica. Essa situação é encontrada em reservatórios de petróleo, na qual o termo sucção mátrica não pode ser utilizado.

2.4.3.1 Relação entre Sucção Mátrica e Grau de Saturação

O avanço ou recuo da interface devido à respectiva entrada ou saída de fluido molhante causam alterações na sucção mátrica, independentemente da configuração dos poros do solo. Em um sistema bifásico, estas alterações em P_c acarretam na modificação na saturação da fase molhante, existindo três diferentes estágios de saturação (Leverett, 1941; Brush, 1994 *apud* Roy, 1999):

² Durante o decorrer deste texto, o termo sucção mátrica vai ser preferencialmente utilizado. Todavia, P_c continuará a ser empregado.

- a) *saturação total ou insular*: neste estágio a sucção mátrica é bastante baixa ou nula. O meio encontra-se saturado pelo fluido molhante enquanto que o fluido não molhante apresenta-se na forma oclusa e imóvel;
- b) *saturação funicular*: estágio no qual a sucção mátrica é maior que na situação anterior, apresentado ambos os fluidos, molhante e não, como fases contínuas;
- c) *saturação pendular*: sucção mátrica é bastante elevada. O fluido molhante é imóvel (forma residual ou irreduzível) na forma de uma fina camada sob as superfícies sólidas e anéis pendulares, encontrando-se o meio cada vez mais saturado pelo fluido não molhante.

Estes três estágios de saturação, melhor visualizados na Figura 2.12, tornam evidente a dependência da sucção mátrica em relação a saturação do fluido molhante (S_m), ou seja:

$$S_m = f(P_c) \quad (2.12)$$

Assim sendo, em macro-escala, existe uma relação funcional P_c - S , que expressa a fração dos poros ocupada pelo fluido molhante e a sucção mátrica. Esta relação é comumente denominada de curva de retenção e, exclusivamente para o sistema ar-água, o termo curva característica do solo também é utilizado. Um exemplo típico da forma da curva de retenção para um sistema bifásico pode ser observado na Figura 2.13. O formato desta curva, isto é, as propriedades capilares do meio, estão fortemente relacionadas com a distribuição e os tamanhos dos poros, a composição do sistema (fluidos e sólidos) e o seu histórico de saturação (Lefebvre, 2003).

Seguindo a curva de drenagem, à medida que a sucção mátrica aumenta o fluido molhante é forçado a drenar do meio poroso. Esta diminuição da saturação da fase molhante ocorre até um estágio em que acréscimos na sucção mátrica causam insignificantes mudanças na saturação do mesmo. A partir deste ponto, conhecido como saturação irreduzível ou residual, a fase molhante começa a tornar-se imobilizada. Simultaneamente à drenagem, o fluido não molhante começará adentrar os poros. Porém, se todos os poros estiverem previamente

saturados pela fase molhante, um valor mínimo de pressão deve ser excedido. Tal pressão é condicionada pelo maior poro do solo, sendo denominada de pressão de entrada – P_d .

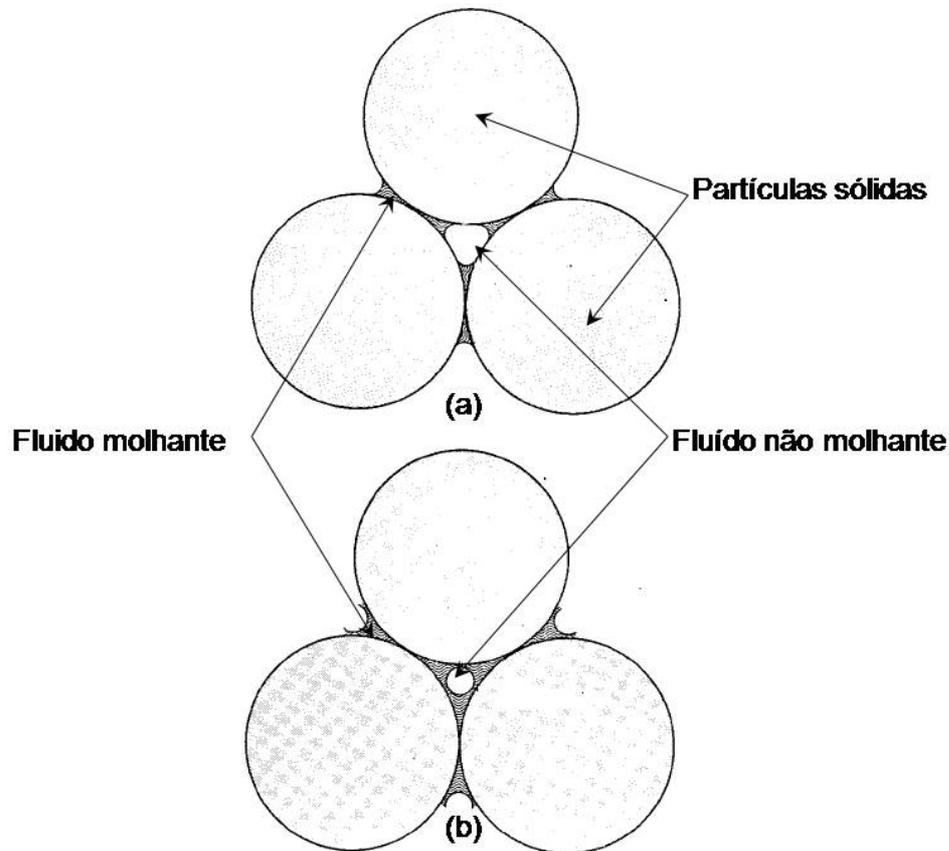


Figura 2.12: Variação da sucção mátrica em relação à saturação do fluido molhante. (a) Saturação pendular e (b) saturação funicular (Baseado em: Leverett, 1941).

Seguindo o caminho inverso da trajetória de drenagem, à medida que o fluido molhante entra no meio poroso, o fluido não molhante é deslocado. No entanto, uma fração da fase não molhante fica aprisionada dentro da frente de saturação. Conseqüentemente, para valores de P_c iguais a zero ou muito próximos de zero, o fluido não molhante não é mais uma fase contínua. Neste estágio, o fluido não molhante se encontra principalmente na forma de glóbulos imóveis (Roy, 1999), podendo ser considerado presente sob forma residual.

Histerese

Dentre as principais características capilares do solo, representadas através da curva de retenção, destaca-se a sua não univocidade (histerese) quando seguida uma trajetória

drenagem como para o umedecimento, faz com que a interface não consiga avançar além da seção transversal menor. Obviamente, este fenômeno é mais complexo em solos, porém situações similares podem ser observadas, justificando porque há sempre mais fluido molhante, durante a drenagem (Corey, 1994).

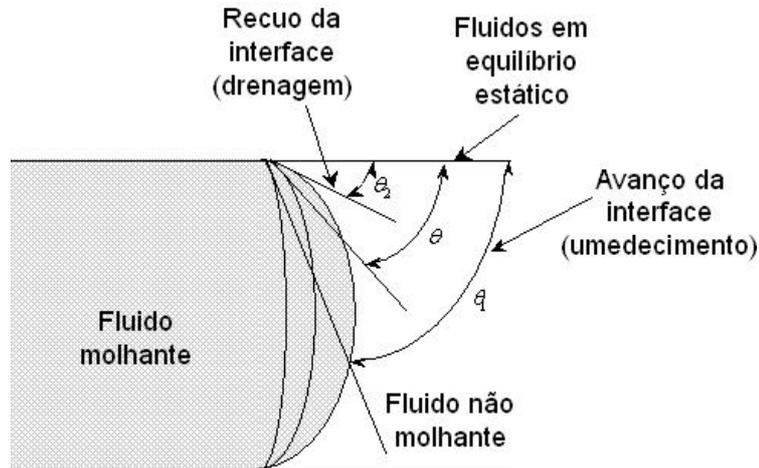


Figura 2.14: Contribuição do ângulo de contato na histerese (Baseado em: Bear, 1972).

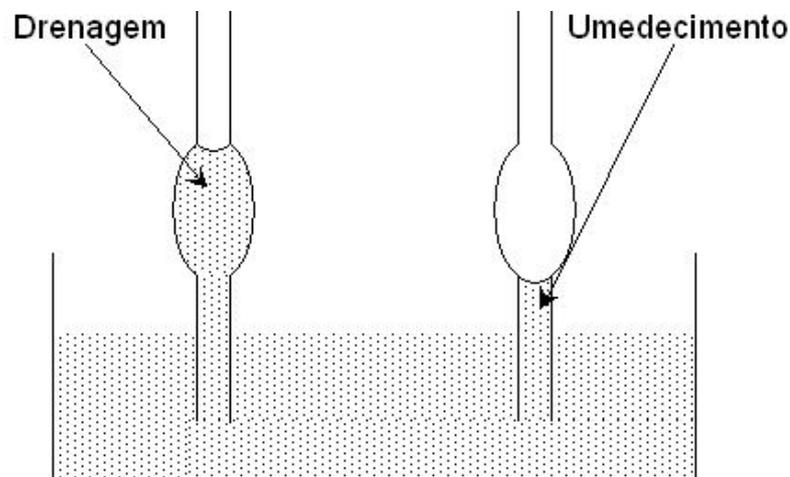


Figura 2.15: Histerese devido à geometria dos poros (Baseado em: Corey, 1994).

No entanto, o maior contribuinte à histerese é o aprisionamento do fluido não molhante (Roy, 1999), fenômeno restrito à trajetória de umedecimento. Chatzis (1983), *apud* (Roy, 1999), atribui este mecanismo de aprisionamento a dois fatores: estrangulamento capilar (“*snap-off*”) e “*bypass*”. O primeiro ocorre à medida que o fluido molhante entra nos poros, sendo uma parcela de fluido não molhante deslocada enquanto que outra tende a ser cortada e envolvida pela frente de saturação de fluido molhante (Borges, 2002). Já o segundo fator,

relaciona-se à competição dos fluídos nos poros em fluir. Tendo em vista que o fluído molhante ocupa os menores poros, seu fluxo se dá mais rapidamente que o do fluido não molhante, podendo torná-lo descontínuo à medida que entra nos poros. Esta forma descontínua e aprisionada dentro do fluído molhante é comumente designada de gânglios.

Saturação Residual e Aprisionamento

A maneira em que o termo saturação residual é utilizado pode vir a gerar confusão, uma vez que é empregada para descrever processos e fenômenos distintos tanto em ciências dos solos como do petróleo. Informações adicionais, como a molhabilidade do sistema, são necessárias para uso correto deste termo (Oostrom *et al.*, 2005). Em sistemas nos quais a água é o fluido molhante, pode-se mencionar que a saturação residual da água ocorre quando esta se encontra nos menores poros do solo, bem como aderidas nas superfícies das partículas sólidas. Portanto, a saturação residual é aquela na qual a condutividade relativa do fluido molhante é praticamente nula, ou seja, a saturação mínima que pode ser alcançada pela drenagem da água quando não houver nenhum tipo de restrição ao seu movimento (Oostrom *et al.*, 2005).

Assumindo que a zona não saturada do solo é preferencialmente molhada pela água, os NAPL's apresentam uma molhabilidade intermediária, uma vez que o ar é o fluído não molhante do sistema. Assim sendo, a utilização do termo saturação residual do NAPL descreve o processo em que se inicia a oclusão ou aprisionamento do contaminante pela água, devido à frente de saturação do fluido molhante (Steffy *et al.*, 1997). Oostrom e Lenhard (2003) referem-se ao termo saturação residual do NAPL como sendo a saturação na qual o contaminante não drena da zona não saturada, mesmo que não exista absolutamente nenhum tipo de restrição a este fenômeno. Em sistemas nos quais o NAPL é o fluido molhante ou que possuem molhabilidade mista, o contaminante é encontrado nas menores porções dos poros. Nestes casos, o termo saturação residual do NAPL é similar ao da saturação residual da água quando o meio é molhado por essa.

Independentemente da maneira como se utiliza o termo saturação residual, esta terminologia se refere à saturação em que o fluído se encontra imóvel no meio. Ao longo desta dissertação, adotou-se a nomenclatura proposta por Oostrom *et al.* (2005), os quais se referem ao NAPL aprisionado como sendo o contaminante ocluso pela água e a saturação residual do NAPL como a parcela de contaminante que não drena dos poros do solo.

O NAPL presente no meio sob forma de saturação residual não é removido facilmente (Newell *et al.*, 1996), representando uma fonte contínua de contaminação. Eckberg e Sunada (1984) e Mercer e Cohen (1990) realizaram estudos e observaram que a saturação residual é fortemente influenciada pela fração de finos (argila e silte) presentes no solo, enquanto que as propriedades dos fluidos não exerciam influência alguma na saturação residual. Os autores também obtiveram grau de saturação residual para hidrocarbonetos variando entre valores menores que 1% até 50%.

2.4.4 Condutividade Relativa

Quando fluidos imiscíveis estão presentes no solo, cada um dos fluidos ocupa uma parcela do espaço poroso. Portanto, a condutividade do solo em relação aos fluidos é diferente, sendo menor do que aquela que seria observada na presença de apenas um dos fluidos. Esta redução na condutividade é conhecida como condutividade relativa, e pode ser definida como a razão da condutividade de um fluido em uma determinada saturação, por sua condutividade com saturação 100% (Newell *et al.*, 1996). Diversos fatores exercem influência na condutividade relativa, podendo-se destacar: as viscosidades e massas específicas dos fluidos, as velocidades de fluxo, a tensão interfacial e o coeficiente de espalhamento (molhabilidade do sistema), a saturação e geometria dos poros (Borges, 2002; Keller e Chen, 2003).

Quando o fluxo for sob regime permanente, as interfaces que separam os fluidos são estacionárias, comportando-se como membranas rígidas (Borges, 2002). Assim sendo, o fluxo de cada fase pode ser considerado independentemente da outra. A Figura 2.16 mostra a variabilidade de condutividade em relação à saturação para um sistema bifásico constituído de água e um NAPL. À medida que a saturação de um dos fluidos aumenta ou diminui, são provocadas alterações na condutividade do meio em relação ao outro fluido. Nota-se que a condutividade zero de ambos os fluidos não ocorre quando a sua saturação é zero, e sim quando os fluidos encontram-se sob forma imóvel. Deve-se ressaltar que as curvas representadas na Figura 2.16 representam a condutividade relativa para um sistema com duas fases fluidas, sendo que para um solo não saturado a presença de ar nos poros torna as relações ainda mais complexas.

As divisões das curvas de condutividade relativa em três regiões podem ser utilizadas para descrever diferentes tipos de fluxos multifásicos no meio poroso (Newell *et al.*, 1996). Na região I a saturação do contaminante é alta, estando presente como uma fase contínua. Por sua

vez, a água está presente de forma descontínua, apresentando condutividade relativa baixa. A água como fluido molhante está presente nos menores poros fluindo através destes. Na região II ambos os fluidos estão presentes com fases contínuas, embora não ocupem os mesmos poros. O aumento na saturação de qualquer um dos dois fluidos proporciona uma diminuição na condutividade do outro. E por último, na região III, o NAPL está presente no interior dos poros na forma imóvel, como glóbulos residuais isolados. O fluxo associado à região está limitado ao movimento da água.

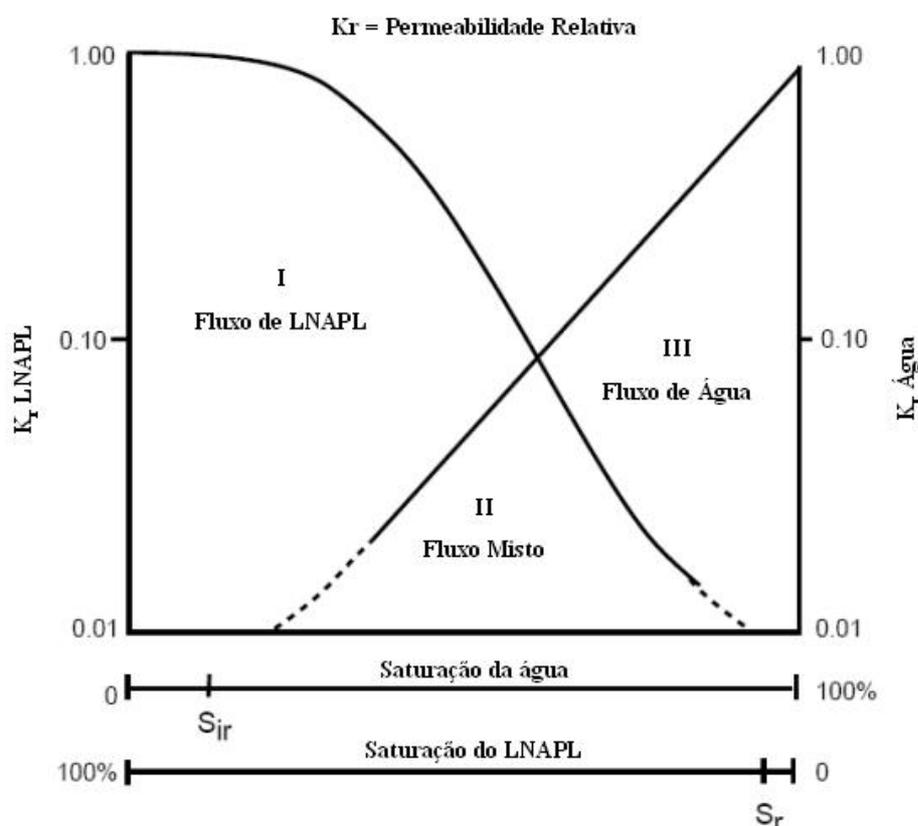


Figura 2.16: Condutividade relativa para um sistema NAPL-água (Newell *et al.*, 1996).

2.5 PROPRIEDADES CONSTITUTIVAS MULTIFÁSICAS

Ao modelar-se o movimento dos compostos orgânicos no solo, deve-se considerar a possibilidade do movimento advectivo simultâneo do ar, do NAPL e da água. Para tanto, inúmeros modelos numéricos desenvolvidos para simular o movimento de compostos orgânicos no solo utilizam-se de informações sobre as propriedades constitutivas que governam o movimento multifásico dos fluidos (Faust, 1985; Pinder e Abriola, 1986; Parker e Islam, 2000). Devido à maneira em que os fluidos imiscíveis interagem em sistemas trifásicos, estas propriedades, a relação condutividade relativa-saturação (k_r-S) e a curva de

retenção (P_c - S), são mais difíceis de serem determinadas do que em sistema bifásico. Buscando contornar esta complexidade, tornou-se comum o uso de uma metodologia para extrapolar as informações obtidas em sistemas bifásicos para prever tais propriedades de sistemas trifásicos (Leverett e Lewis, 1941; Corey *et al.*, 1956; Snell, 1962; Stone, 1973; Nakornthap e Evans, 1996).

2.5.1 Extensão de Sistemas Bifásicos para Trifásicos

Leverett (1941) foi o primeiro a sugerir uma teoria que possibilitasse estender as relações entre sucção e saturação de sistemas bifásicos para trifásicos. Avaliando a distribuição vertical dos fluidos em um sistema trifásico e desconsiderando os fenômenos histeréticos, o autor afirmou que a saturação total dos líquidos ($S_t = S_w + S_o$) e a curvatura da interface entre a fase líquida e gasosa relacionam-se independentemente do número e da proporção dos líquidos existentes no meio poroso. Tal suposição é somente válida se C_s for positivo, ou seja, a água é o fluido molhante, o ar o fluido não molhante e a molhabilidade do NAPL é intermediária. Quando $C_s < 0$, esta hipótese não é válida existindo inúmeros estudos direcionados para estes casos (Hofstee *et al.*, 1997 dentre outros).

Assim sendo, de acordo com as suposições de Leverett (1941), a saturação total dos líquidos pode ser expressa como uma função da sucção mátrica desenvolvida entre a interface ar-NAPL ($P_{c_{ao}}$):

$$S_t = f(P_{c_{ao}}) \quad (2.13)$$

De maneira similar, assume-se que a saturação da água para o mesmo sistema trifásico é função da sucção mátrica desenvolvida na interface NAPL-água ($P_{c_{ow}}$) (Leverett e Lewis, 1941, Corey *et al.*, 1956, Eckberg e Sunada, 1984; Lenhard e Parker, 1988; Ferrand *et al.*, 1990; Busby *et al.*, 1995):

$$S_w = f(P_{c_{ow}}) \quad (2.14)$$

Assim sendo, as Equações 2.13 e 2.14 implicam na possibilidade em determinar as características capilares de um sistema ar-NAPL-água a partir da avaliação das propriedades capilares dos sistemas ar-NAPL e NAPL-água. Deve-se ressaltar que as suposições acima são válidas somente se o meio poroso e o contaminante forem os mesmos, podendo ser escritas da seguinte maneira (Busby *et al.*, 1995):

$$S_t(P_{c_{ao}}) = S_o^{ao}(P_{c_{ao}}) \quad (2.15a)$$

$$S_w(P_{c_{ow}}) = S_w^{ow}(P_{c_{ow}}) \quad (2.15b)$$

onde os sobrescritos são as fases fluidas presentes no meio (a: ar; o: óleo ou NAPL; w: água); a ausência dos sobrescritos representa o sistema trifásico. Pelas Equações 2.15a e 2.15b fica evidente que a sucção mátrica ar-água não tem significado físico contanto que exista uma fase contínua de NAPL.

Apesar de comumente empregada, poucos estudos foram realizados de maneira a avaliar se as propriedades capilares de um sistema trifásico podem ser realmente determinadas a partir de sistemas bifásicos. Eckberg e Sunada (1984) avaliaram experimentalmente a distribuição vertical dos fluidos em um sistema ar-óleo-água através de ensaios de coluna. Os conteúdos totais dos líquidos e de água foram determinados através de atenuação por raios-gama e condutividade elétrica respectivamente. Os autores concluíram que a saturação de água pode ser assumida como função da sucção mátrica desenvolvida entre o óleo e a água. Porém, o mesmo não foi observado para a saturação total dos líquidos, a qual foi constatada como não sendo exclusivamente dependente da sucção mátrica desenvolvida entre o ar e o óleo. De maneira a explicar tal resultado, Busby *et al.* (1995) apontam para a não medição direta da pressão do NAPL e Lenhard e Parker (1988) para a não consideração de possíveis fenômenos histeréticos.

Resultados positivos e similares, que validassem a teoria de previsão das características capilares de sistemas trifásicos a partir de sistemas bifásicos, foram obtidos por Lenhard e Parker (1988), Ferrand *et al.* (1990) e Busby *et al.* (1995). Os primeiros desenvolveram um equipamento – denominado célula multifásica – que permitiu o controle independente das pressões dos fluidos, possibilitando a determinação das relações P_c - S em tanto em sistemas bi quanto trifásicos. Em seus estudos, Lenhard e Parker (1988) realizaram ensaio em três solos arenosos distintos, empregando *Soltrol 170* como contaminante. Porém, os resultados obtidos pelos autores foram questionados (Busby *et al.*, 1995), pois o *Soltrol 170* não reflete as misturas complexas de NAPL que normalmente são encontradas nas regiões contaminadas por compostos orgânicos.

Ferrand *et al.* (1990) utilizaram em seus estudos tetracloroetileno (PCE), substância que é comumente encontrada em casos de contaminação por NAPL. Utilizando-se de dispositivos

dual-energy e atenuação por raios-gama na determinação da saturação dos fluidos e tensiômetros para medição das pressões, os bons resultados experimentais obtidos corroboram com a extensão das características capilares de sistemas bifásicos para trifásicos. Contudo, Ferrand *et al.* (1990) observaram discrepância em seus resultados para saturações próximas à residual, sugerindo uma atenção para a histerese da curva de retenção.

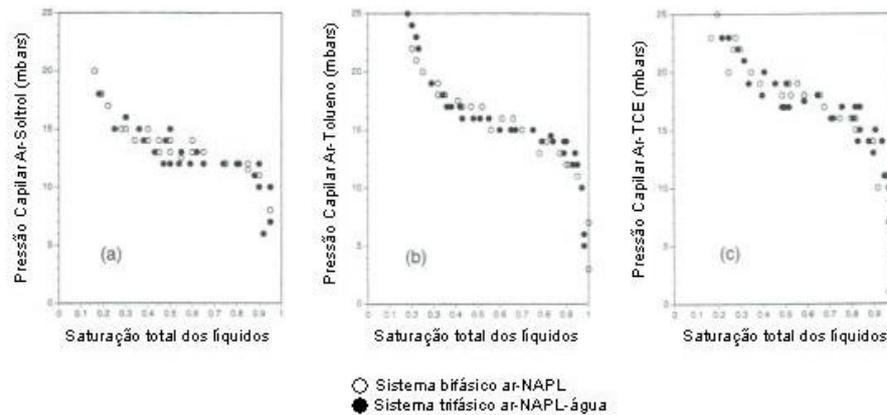


Figura 2.17: Comparações entre os graus de saturações dos NAPL's em sistemas ar-NAPL com a saturação total dos líquidos em sistemas ar-NAPL-água para uma areia quartzosa. Ambas em função da sucção matriz ar-NAPL (Modificado de Busby *et al.*, 1995).

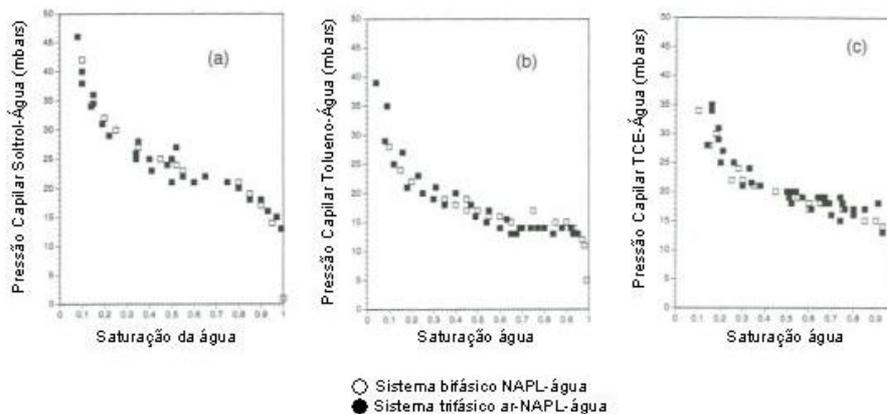


Figura 2.18: Comparações entre a saturação da água em sistemas NAPL-água em sistemas ar-NAPL-água para uma areia quartzosa. Ambas em função da sucção matriz NAPL-água (Modificado de Busby *et al.*, 1995).

Além de realizarem ensaios em solos arenosos, Busby *et al.* (1995) executaram os primeiros ensaios em um solo que possuísse argila (caulinita) em sua composição e apresentasse estruturas agregadas. Em seus estudos os autores desenvolveram uma célula multifásica, semelhante à apresentada por Lenhard e Parker (1988) e, como contaminantes, empregaram Soltról 170, tricloroetileno (TCE) e tolueno. Bons resultados foram encontrados, podendo ser

observados nas Figuras 2.17 e 2.18. Todavia, Busby *et al.* (1995) destacam que, para estimar as curvas de retenção de sistemas trifásicos a partir de sistemas bifásicos, a fração fina que compõe o meio não pode apresentar características expansivas. Assim sendo, os autores sugerem que as seguintes condições devem ser seguidas: (i) o meio poroso deve ser rígido e (ii) as interações entre os fluidos e a superfície das partículas sólidas devem ser desprezáveis.

Os resultados obtidos pelos autores supracitados apontam para as deficiências e limitações da teoria da extensão. As hipóteses de não existir contato entre a água e o ar, de não haver argilominerais expansivos, bem como materiais que causem alterações na estrutura dos poros, são questionáveis. Cenários reais de contaminação por NAPL normalmente apresentam peculiaridades que os tornam muito mais complexos e abrangentes.

2.5.2 Modelos para a Curva de Retenção (P_c - S)

A possibilidade de extrapolar as características de sistemas bifásicos para trifásicos, mostra-se interessante, tendo em vista que é significativamente mais complexo determiná-las em sistemas de três fluidos. Alguns modelos foram propostos com o intuito de determinar as relações constitutivas, P_c - S e k_r - S , de sistemas ar-NAPL-água a partir de sistemas bifásicos. Esta seção tem por objetivo expor alguns dos conceitos físicos e matemáticos destes modelos.

2.5.2.1 *Scaling*³

Para um meio poroso incompressível, no qual interações entre os fluidos e as partículas sólidas não são significativas, Parker *et al.* (1987) desenvolveram um modelo paramétrico capaz descrever a trajetória de drenagem do fluido molhante para um sistema bifásico arbitrário. Assumindo-se que a interface entre os fluidos, e conseqüentemente a sucção mátrica, é dependente da distribuição dos tamanhos dos poros e da tensão interfacial entre os fluidos, os autores obtiveram uma única relação curva de retenção ou *scaling* – $S^*(P_c^*)$ – capaz de descrever o comportamento capilar do meio, ou seja:

$$\underline{S}_w^{aw}(\beta_{aw} P_{c_{aw}}) = S^*(P_c^*) \quad (2.16a)$$

³ O termo *scaling* será utilizado por não haver ainda na língua portuguesa uma palavra que identifique este procedimento.

$$\underline{S}_w^{ow}(\beta_{ow} P_{c_{ow}}) = S^*(P_c^*) \quad (2.16b)$$

$$\underline{S}_o^{ao}(\beta_{ao} P_{c_{ao}}) = S^*(P_c^*) \quad (2.16c)$$

onde: β_{nm} ($m, n = a, o, w; n \neq m$) é um fator de escala, obtido de maneira empírica, dependente par de fluidos; \underline{S}_m^{nm} é a saturação efetiva do fluido molhante para o sistema bifásico em questão, a qual é definida da seguinte maneira:

$$\underline{S}_m^{nm} = \frac{S_m^{nm} - S_r}{1 - S_r} \quad (2.17)$$

sendo: S_r a saturação residual do fluido molhante. Para as hipóteses até aqui assumidas, Parker *et al.* (1987) admitem que S_r é independente das propriedades dos fluidos e do histórico de saturação. Os autores se antecipam em destacar a possibilidade de ocorrência de histerese devida ao aprisionamento da fase molhante. Além do mais, as hipóteses até aqui mostradas são válidas desde que sejam para um mesmo meio poroso. Introduzindo estas hipóteses ao modelo proposto por van Genuchten (1980), segundo Parker *et al.* (1987) tem-se:

$$S_m^{nm} = S_r + (1 - S_r) \left[1 + (\alpha_{nm} P_{c_{nm}})^p \right]^{-q} \quad (2.18)$$

sendo que para $n, m = a, o, w; n \neq m$ define-se $\alpha_{nm} \equiv \alpha \beta_{nm}$; p é uma constante relacionada à forma da curva; e $q = 1 - (1/p)$.

Utilizando-se as Equações 2.16a – c conjuntamente com as Equações 2.17 e 2.18, é possível determinar a saturação da água para um sistema trifásico, bem como a saturação total dos líquidos. Além do mais, está implícito que é possível obter a curva de retenção para qualquer sistema bi ou trifásico a partir da curava característica do solo.

A metodologia de obter uma função *scaling* para a relação P_c - S , para uma trajetória de drenagem, pode ser aplicada em qualquer um dos diversos modelos disponíveis na literatura. Seguindo esta linha raciocínio, Lenhard e Parker (1987a) testaram e compararam as versões multifásicas dos modelos de Brooks-Corey (1964) e van Genuchten (1980). Adicionalmente, Lenhard e Parker (1987a) apresentaram uma teoria para determinar o fator de escala β_{nm} obtido empiricamente por Parker *et al.* (1987) com base nos valores das tensões interfaciais dos fluidos. Para isto, das Equações 2.16a – 2.16c:

$$\beta_{aw}P_{c_{aw}} = \beta_{ow}P_{c_{ow}} = \beta_{ao}P_{c_{ao}} \quad (2.19)$$

Sabe-se que a sucção mátrica é uma função do raio de curvatura da interface entre os fluidos e também da saturação do fluido molhante. Portanto, é plausível assumir que, para a trajetória de drenagem em um meio indeformável, a distribuição dos tamanhos dos poros pode ser determinada a partir de uma função P - S (Lenhard e Parker, 1987a). Deste modo, a partir desta hipótese e da Equação 2.19, produz-se:

$$\beta_{ow} = \frac{\sigma_{aw}}{\sigma_{ow}} \quad (2.20a)$$

$$\beta_{ao} = \frac{\sigma_{aw}}{\sigma_{ao}} \quad (2.20b)$$

onde σ_{aw} , σ_{ow} e σ_{ao} são as tensões interfaciais para as interfaces água-ar, água-NAPL e NAPL-ar respectivamente. Por convenção tem-se $\beta_{aw} = 1$ (Parker *et al.*, 1987). Lenhard e Parker (1987a) relacionaram os fatores de escala para os três sistemas bifásicos da seguinte maneira:

$$\frac{1}{\beta_{ow}} + \frac{1}{\beta_{ao}} = \frac{1}{\beta_{aw}} \quad (2.21)$$

Da equação acima, fica evidente que somente é necessário determinar as funções P - S para dois dos três sistemas bifásicos, sendo que a terceira pode ser prevista das outras duas (Lenhard e Parker, 1987a).

2.5.2.2 Incorporação da Histerese

O desenvolvimento teórico até aqui apresentado despreza a não univocidade do comportamento capilar, induzindo a uma avaliação errônea da maneira na qual os fluidos se distribuem no meio poroso. Tal fato, observado por Kool e Parker (1987) e Kaluarachchi e Parker (1998) para sistemas bifásicos, é ainda mais significativo em sistemas trifásicos, tendo em vista que esses são mais complexos, apresentando um misto de drenagem e umedecimento para os três fluidos. Além do ângulo de contato, a histerese também está relacionada com o aprisionamento de fluido não molhante pela fase molhante. Modelos que desconsideram o seu aprisionamento podem vir a não serem condizentes com a realidade, uma vez que sob esta forma o NAPL atua como uma fonte contínua de contaminação, sendo lentamente despreendido para as fases aquosa e gasosa do sistema.

Os possíveis fenômenos histeréticos foram incorporados no modelo formulado por Parker *et al.* (1987) através da expansão sugerida por Parker e Lenhard (1987) e Lenhard (1992). Para este novo modelo, definiu-se a saturação efetiva para qualquer sistema bi ou trifásico da seguinte maneira:

$$\underline{S}_w = \frac{S_w - S_r}{1 - S_r} \quad (2.22a)$$

$$\underline{S}_o = \frac{S_o}{1 - S_r} \quad (2.22b)$$

$$\underline{S}_a = \frac{S_a}{1 - S_r} \quad (2.22c)$$

$$\underline{S}_t = \frac{S_w + S_o + S_m}{1 - S_m} = \underline{S}_w + \underline{S}_o = 1 - \underline{S}_a \quad (2.22d)$$

As Equações 2.22a – 2.22d levam em conta os efeitos da saturação residual da fase molhante. De modo a explicitar as distinções entre as fases livres e o aprisionamento do ar e do NAPL, define-se as saturações efetivas das seguintes maneiras:

$$\underline{S}_o = \underline{S}_{of} + \underline{S}_{ot} \quad (2.23a)$$

$$\underline{S}_a = \underline{S}_{af} + \underline{S}_{at} \quad (2.23b)$$

$$\underline{S}_{at} = \underline{S}_{atw} + \underline{S}_{ato} \quad (2.23b)$$

sendo: \underline{S}_{of} , \underline{S}_{ot} são as saturações efetivas de NAPL livre (fase contínua) e aprisionado (fase imóvel); \underline{S}_{af} e \underline{S}_{at} são as saturações efetivas da do ar livre e aprisionado; \underline{S}_{atw} e \underline{S}_{ato} são as saturações efetivas do ar aprisionado na água e no NAPL respectivamente. Um fator intrínseco do modelo é o não aprisionamento do fluido molhante por um fluido com menor molhabilidade. Os efeitos do aprisionamento dos fluidos com menor molhabilidade são introduzidos no modelo utilizando-se um novo termo denominado saturação aparente, definida como se segue:

$$\underline{\underline{S}}_w = \underline{S}_w + \underline{S}_{ot} + \underline{S}_{atw} \quad (2.24a)$$

$$\underline{S}_t = \underline{S}_w + \underline{S}_o + \underline{S}_{at} \quad (2.24b)$$

onde \underline{S}_w e \underline{S}_t são as saturações aparentes da água e dos líquidos totais respectivamente.

A Figura 2.19 auxilia uma melhor interpretação das definições propostas por Parker e Lenhard (1987) para as saturações efetiva e aparente. Observando-a, tem-se que a saturação real incorpora ambos os fatores: saturação residual do fluido molhante e aprisionamento do não molhante. A saturação efetiva desconsidera os efeitos da saturação residual e por fim, a saturação aparente, que exclui os efeitos da saturação residual e do aprisionamento do fluido não molhante.

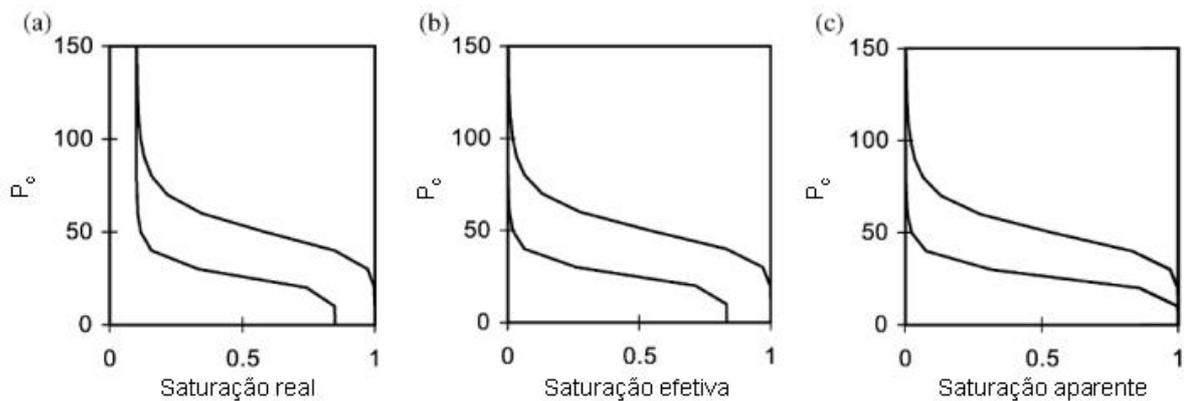


Figura 2.19: Grau de saturação (a) real, (b) efetivo e (c) aparente (Van Geel e Roy, 2002).

Incorporando a saturação aparente no modelo de van Genuchten (1980) e admitindo que este é dependente do histórico da saturação (van Geel *apud* Roy, 1999), tem-se:

$${}^i S(P_c^*) = \left[1 + ({}^i \alpha P_c^*)^p \right]^{-q} \quad (2.25a)$$

$${}^d S(P_c^*) = \left[1 + ({}^d \alpha P_c^*)^p \right]^{-q} \quad (2.25b)$$

sendo ${}^i S$ e ${}^d S$ as trajetórias principais de umedecimento e drenagem respectivamente; ${}^i \alpha$ e ${}^d \alpha$ são constantes do modelo. As Equações 2.25a e 2.25b são obtidas utilizando o método de *scaling* em termos da saturação aparente.

Buscando o aprimoramento do modelo histerético, Parker e Lenhard (1987) sugeriram generalizar a relação proposta por Land (1968) para quantificar a quantidade de fluido aprisionado nos sistemas trifásicos a partir da avaliação de sistemas bifásicos. Este método

determina que o volume de qualquer fase aprisionada pode variar entre zero e um valor máximo de aprisionamento, com base na localização do ponto de reversão da curva de drenagem primária (White e Lenhard, 1993 *apud* Van Geel e Roy, 2002).

2.5.2.3 Saturação Residual do NAPL

Alguns estudos realizados criticam o método de *scaling*, no qual a relação P_c - S de sistemas bi e trifásicos é obtida a partir do sistema ar-água, uma vez que tanto o modelo proposto por Parker *et al.* (1987) e Parker e Lenhard (1987) não incluem a dependência da saturação residual do fluido molhante do sistema a ser *scaling* (Kechavarzi *et al.*, 2004). Mais importante ainda é o fato dos modelos até aqui mostrados não levarem em consideração a saturação residual do NAPL, uma vez que esta pode vir a ser uma fonte de contaminação de longo prazo. O estudo realizado por Eckberg e Sunada (1984) mostra que a saturação residual da água no sistema ar-água varia à medida que o contaminante infiltra no solo, pois ocorre o desenvolvimento de uma interface NAPL-água. Além do mais, há um decréscimo da saturação residual da água quando o NAPL dissolve-se nesta, reduzindo a tensão interfacial. Em sistemas trifásicos, Steffy *et al.* (1997) concluíram que o teor de umidade inicial do solo também provoca influência na saturação residual do NAPL. Os autores encontraram, para amostras de solo com o mesmo teor de umidade inicial, valores para a saturação residual de NAPL maiores do que do NAPL aprisionado.

Negligenciar a saturação residual do NAPL, tanto nos modelos de fluxo multifásico como nos modelos constitutivos, mostrou-se bastante significativo. Esta limitação dos modelos pode levar a resultados que subestimam a parcela de contaminante retido na zona não saturada e a superestimar a quantidade de NAPL que atinge a zona saturada (Oostrom *et al.*, 2005). Recentemente, alguns trabalhos realizados incluíram a formação de NAPL residual nos modelos pré-existentis (Wipfler e van der Zee, 2001; Van Geel e Roy, 2002; Lenhard *et al.*, 2002; Oostrom e Lenhard, 2003; Lenhard *et al.*, 2004). O modelo proposto Wipfler e van der Zee (2001) assume uma saturação total dos líquidos crítica, sendo que para valores abaixo desta saturação todo o NAPL é considerado residual. Van Geel e Roy (2002) formularam o modelo baseado no fato que a formação do NAPL residual ocorre na trajetória de drenagem, diferentemente de Lenhard *et al.* (2004) que assumem que o NAPL residual se forma durante o umedecimento.

2.5.3 Modelo Condutividade Relativa-Saturação (k_r - S)

Os primeiros estudos que tiveram por objetivo analisar as condutividades relativas dos fluidos em um sistema trifásico foram realizados por Leverett e Lewis (1941). Em seu relato experimental, os autores observaram que para sistema trifásico, no qual a água é o fluido molhante, a condutividade hidráulica relativa (k_{rw}) é dependente exclusivamente de sua própria saturação. Notaram também que a saturação da fase gasosa é o principal fator condicionante na condutividade relativa da mesma (k_{ra}). Entretanto, a condutividade relativa do NAPL (k_{ro}) se mostrou de forma mais complexa, uma vez que esta é influenciada simultaneamente pela saturação de água e de ar. De acordo com estes resultados, fica evidente que não é possível determinar k_{ro} , a partir de ensaios realizados em um único sistema bifásico. A dificuldade em determinar a condutividade relativa experimentalmente em sistemas trifásicos fez com que surgissem metodologias capazes de estimá-las a partir de medidas realizadas em sistemas bifásicos apropriados.

De modo geral, a condutividade relativa de sistemas bi e trifásicos é determinada através funções que descrevem a distribuição dos tamanhos dos poros e funções P_c - S bifásicas (Kechavarzi *et al.*, 2004). Dentre os estudos para obter a condutividade relativa de sistemas trifásicos a partir da condutividade de sistemas bifásicos, pode-se destacar os realizados por Corey *et al.* (1956) e Stone (1970, 1973). Bons resultados foram obtidos pelo primeiro, o qual propôs um modelo tendo com base uma estimativa do diâmetro médio dos canais de fluxo obtidos a partir das curvas de retenção e a utilização do modelo modificado da condutividade relativa para sistemas bifásicos desenvolvido por Burdine (1953). Stone (1970, 1973), executou ensaios em sistemas óleo-água e ar-óleo, determinando a condutividade relativa do óleo para ambos. Através dos resultados obtidos e utilizando-se de formulações empíricas, o autor previu a condutividade do óleo em um sistema trifásico. Mais recentemente, Lenhard e Oostrom (1998) e Van Dijke *et al.* (2001) estudaram a condutividade relativa para sistemas com molhabilidade mista.

Adotando k_{rw} como dependente somente da saturação da água, não importando a presença de outros fluidos, a análise proposta por van Genuchten (1980) para o sistema ar-água pode ser utilizada diretamente (Parker *et al.*, 1987). Empregando o modelo de Mualem (1976), Parker *et al.* (1987) obtiveram uma expressão para a condutividade hidráulica relativa aplicável tanto para sistema bifásico quanto trifásico:

$$k_{rw} = \underline{S}_w^{1/2} \left[1 - \left(1 - \underline{S}_w^{1/q} \right)^q \right]^2 \quad (2.26)$$

Tendo em vista que a condutividade do ar é função de sua própria saturação e que $S_t = 1 - S_a$, a condutividade relativa do ar é dada pela seguinte expressão:

$$k_{ra} = \left(1 - \underline{S}_t \right)^{1/2} \left(1 - \underline{S}_t^{1/q} \right)^{2q} \quad (2.27)$$

Para a fase fluida com molhabilidade intermediária (NAPL), tem-se:

$$k_{ro} = \left(\underline{S}_t - \underline{S}_w \right)^{1/2} \left\{ \left[1 - \underline{S}_w^{1/q} \right]^q - \left[1 - \underline{S}_t^{1/q} \right]^q \right\}^2 \quad (2.28)$$

corroborando com os resultados obtidos que a condutividade relativa do NAPL é dependente das saturações da água e do ar.

De maneira a tornar a determinação das condutividades relativas dos fluidos condizente com a realidade, Lenhard e Parker (1987b) estendem o modelo de Parker *et al.* (1987) para considerar os fenômenos histeréticos e aprisionamento do fluido não molhante. Mais recentemente, Lenhard *et al.* (2004) incorporaram ao modelo histerético de permeabilidade condutividade relativa os efeitos da ocorrência de NAPL residual.

2.6 COMPARATIVOS ENTRE GEOTECNIA E CIÊNCIAS AMBIENTAIS

Apesar dos aspectos teóricos entre geotecnia e ciências ambientais serem conceitualmente idênticos, alguns termos técnicos empregados em ambas as ciências são distintos. Tais distinções podem ser observadas a começar pela curva de retenção. Comparativamente, estas curvas são semelhantes, sendo denominadas de curvas de retenção, curva característiac ou curva pressão-saturação. Em geotecnia esta relação é utilizada exclusivamente para o sistema bifásico ar-água, enquanto que, para as ciências do meio ambiente, esta relação pode ser utilizada para sistemas bi ou trifásicos arbitrários. Apesar da histerese, termo empregado em ambas as ciências, algumas nomenclaturas dos principais pontos e zonas representados na curva são bastante diferentes (Figura 2.20). Todavia, independentemente das distinções, a curva de retenção descreve exatamente os mesmos fenômenos.

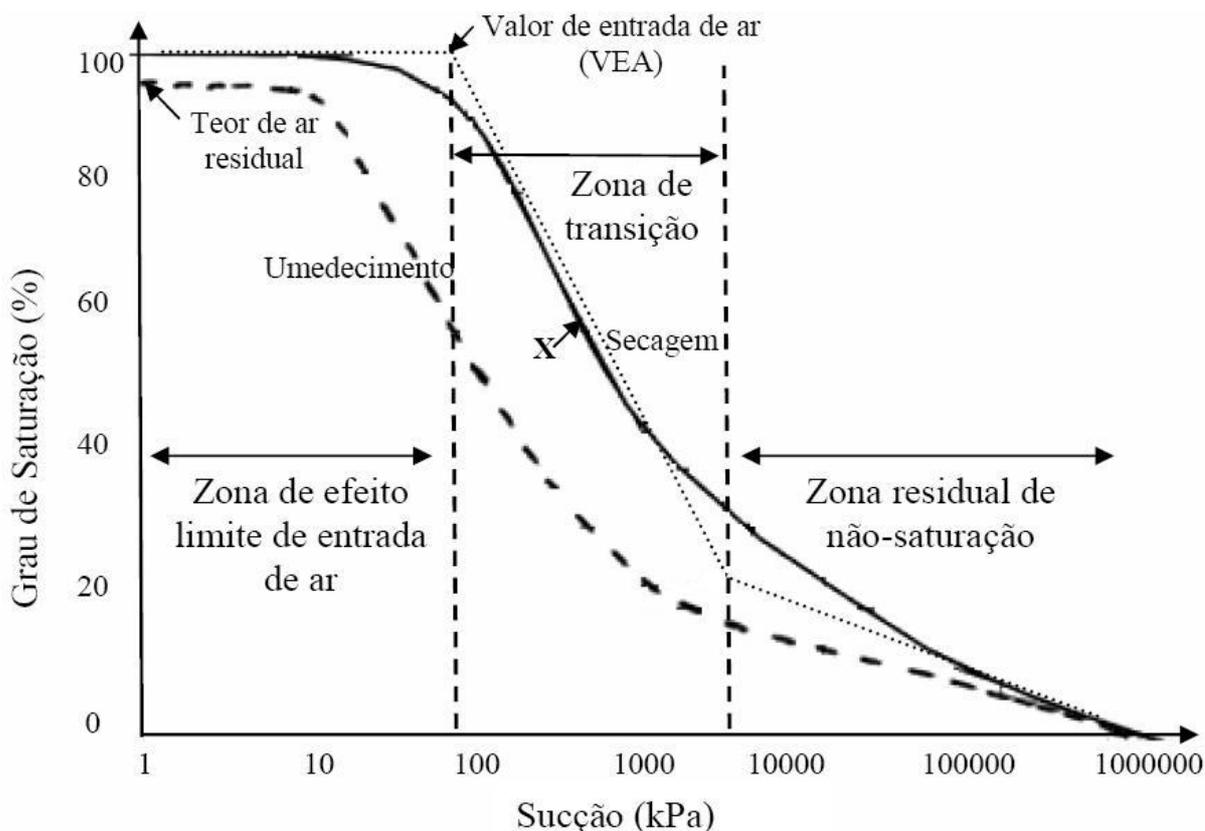


Figura 2.20: Exemplo peculiar da representação da curva característica encontradas em literaturas geotécnicas (Vanapalli *et al.*, 1999).

A curva característica possibilita aos engenheiros geotécnicos a prever os parâmetros referentes à condutividade hidráulica, resistência ao cisalhamento e variações volumétricas vinculados à Mecânica dos Solos Não-Saturados. Em ciências ambientais a curva de retenção auxilia na determinação das condutividades relativas dos fluidos que compõem sistemas multifásicos. Estas últimas são essenciais nos estudos relacionados com o transporte e o destino de contaminantes orgânicos no solo.

CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

O objetivo deste capítulo é apresentar a metodologia e os procedimentos experimentais utilizados durante a condução dos ensaios. Dentro do programa experimental estão incluídos os ensaios de caracterização física e granulométrica, bem como e os ensaios para determinar as curvas de retenção para o material estudado. Para este último, será descrito detalhadamente o processo de adaptação de um edômetro com controle de sucção em uma célula multifásica, o qual se dá através da transformação de uma pedra porosa cerâmica padrão em hidrofóbica.

3.1 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

Com o intuito de padronização, todos os ensaios de caracterização física, desde o preparo das amostras até a execução, foram conduzidos de acordo com as normas propostas pela Associação Brasileira de Norma Técnicas (ABNT). O ensaio de peso específico real dos grãos foi realizado com base na norma brasileira NBR 6508/84. A distribuição granulométrica do solo foi determinada de acordo com norma NBR 7181/84, sendo somente executadas as etapas de peneiramento fino e sedimentação (com defloculante). Todas as amostras, utilizadas nos ensaios de caracterização, foram preparadas de acordo com a NBR 6457/86.

3.2 ENSAIOS PARA A DETERMINAÇÃO DAS CURVAS DE RETENÇÃO

A determinação da curva de retenção para um solo é um processo difícil e na geotecnia brasileira ainda encontra-se em desenvolvimento. Para um solo contaminado por um composto orgânico, este procedimento é ainda muito mais complexo. Isto por que a imiscibilidade de tais compostos com a água acarreta no desenvolvimento de uma fase adicional no interior dos poros do solo. Frente a isto, adaptações em placas de pressão comuns e métodos alternativos, tais como atenuação da radiação gama e condutividade elétrica, são comumente utilizados na avaliação de sistemas trifásicos.

A atenuação da radiação gama e condutividade elétrica, ambos utilizados com sucesso na determinação do teor de umidade do solo, podem ser utilizadas em cenários que envolvam contaminação por compostos orgânicos (Leverett e Lewis, 1941; Eckberg e Sunada, 1984; Ferrand *et al.*, 1986). A atenuação de raios gama baseia-se basicamente na lei da absorção exponencial de radiação gama mono ou dual-energética. Para o primeiro, normalmente o céσιο 137 (^{137}Cs) ou o amerício 241 (^{241}Am) são utilizados como fontes da radiação gama. Todavia, a utilização de radiações mono-energéticas requer que a massa específica do solo não altere em função do teor de umidade. Assim sendo, uma técnica alternativa que combina o uso do ^{137}Cs e do ^{241}Am , atenuação de raios gama dual, possibilita determinar-se o teor de umidade e alterações na massa específica do material. Ao definir-se uma relação entre os raios gama incidentes em um determinado material e os raios que emergem após serem absorvidos, é possível inferir a quantidade de fluidos que compõem o sistema, desde que estes sejam imiscíveis. Já o método da condutividade elétrica está relacionado aos mecanismos de propagação de corrente elétrica no solo, sendo esta corrente influenciada pelos materiais presentes na composição do meio.

Todavia, apesar dos bons resultados obtidos utilizando-se as metodologias acima, estas não possibilitam a medição direta das saturações, bem como o controle das pressões dos fluidos (ar, óleo e água) simultaneamente. Além do mais, envolvem um conjunto de equipamentos muito complexos. Assim sendo, Lenhard e Parker (1988) desenvolveram um equipamento (célula multifásica) que utiliza uma pedra porosa cerâmica padrão e uma tratada (hidrofóbica). Através da primeira, é possível estabelecer a continuidade da água entre o solo e um reservatório externo. O mesmo ocorre para a pedra hidrofóbica, a qual permite a continuidade da fase oleosa. Devido à eficácia em avaliar-se sistemas trifásicos, dispositivos similares ao que foi proposto por Lenhard e Parker (1988) foram utilizados com sucesso por Busby *et al.*, 1995; Steffy *et al.*, 1997; Alzoghbi-Massaad, 2001; Cui *et al.*, 2003.

Assim sendo, foi realizado um estudo de adaptação de um edômetro com controle de sucção em uma célula multifásica, na qual uma pedra porosa cerâmica padrão é substituída por uma pedra porosa hidrofóbica. Esta substituição permite o controle independente das pressões de água, óleo e ar. Através da utilização deste equipamento é possível realizar ensaios para avaliar as características multifásicas de um solo contaminado por NAPL.

3.2.1 Descrição do Equipamento

O edômetro com controle de sucção é um equipamento composto por três partes principais feitas de metal (inferior, intermediária e superior), e também um anel metálico no qual são moldados os corpos de prova (Figura 3.1). Na parte inferior, existe uma pedra porosa cerâmica sobre a qual é colocado o anel metálico contendo a amostra a ser ensaiada. A fixação do anel se dá através do seu encaixe na parte intermediária do equipamento. No topo da amostra coloca-se uma pedra porosa metálica e, em seguida a parte superior. Essa última é constituída por um disco de bronze conjuntamente com uma membrana de borracha (diafragma), ambos utilizados na aplicação de tensão vertical na amostra. Após todas as partes terem sido unidas, obtém-se uma câmara confinante, na qual parafusos e anéis de vedação (*o-rings*) asseguram a estanqueidade do sistema. Inicialmente foram realizados ensaios para determinação da curva de retenção de um solo não contaminado. Posteriormente, os ensaios para determinação da curva de retenção do solo contaminado foram realizados com o edômetro adaptado.

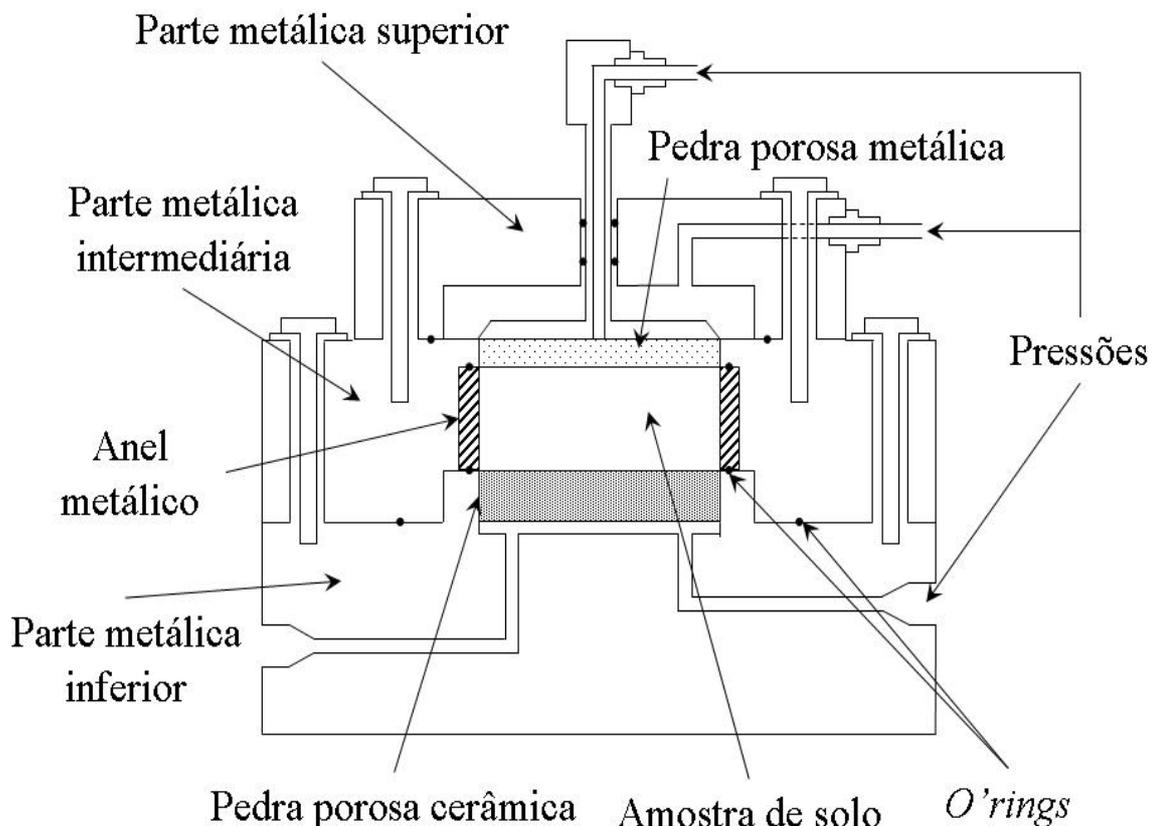


Figura 3.1: Edômetro com controle de sucção (Gehling, 1994).

3.2.2 Procedimentos Experimentais

Neste item estão descritos todos os passos para a realização dos ensaios.

3.2.3.1 Moldagem dos Corpos de Prova

Foram utilizadas para os ensaios amostras com 5 cm de diâmetro e 2 cm de altura. Estipulando-se um valor para o índice de vazios (e), conjuntamente com o conhecimento do peso específico real dos grãos (γ_s), foi possível determinar-se peso específico de solo para moldagem dos corpos de prova. Entretanto, foi necessário corrigir a massa de solo a ser utilizada, tendo em vista que o mesmo não se encontrava seco, apresentando baixo teor de umidade. A amostra foi dividida em três partes iguais, procedendo-se da seguinte maneira no processo de moldagem dos corpos de prova:

- a) após que todo o solo pertencente a uma camada fosse despejado, com a ajuda de um martelo com cabeça de borracha, foram aplicados pequenos golpes na superfície lateral do anel proporcionando a compactação do solo por vibração;
- b) para a regularização e nivelamento horizontal das camadas, aplicou-se uma pequena carga vertical através de um soquete metálico;
- c) ao término da moldagem da última camada, com o auxílio de uma espátula metálica, nivelava-se a amostra até altura do anel metálico, de forma a obter-se o volume de solo desejado.

3.2.3.2 Pedra Porosa Hidrofóbica

A substituição de uma pedra porosa cerâmica padrão por uma hidrofóbica tem por objetivo transformar o edômetro com controle de sucção (descrito na seção 3.2.1) em uma célula multifásica. Este procedimento permite que o equipamento tenha controle independente das pressões das fases existentes (ar, óleo e água) no solo. Isto é possível, pois as pedras porosas, tratada e não tratada, possibilitam a continuidade do óleo e da água respectivamente.

Para produzir estas pedras porosas cerâmicas com características hidrofóbicas, Lenhard e Parker (1988) utilizam uma substância denominada clorotrimetilsilano enquanto que Busby *et al.* (1995), Alzoghbi-Massaad (2001) e Cui *et al.* (2003) utilizam *Glassclad* 18 ($C_{18}H_{37}SiX_3$). Esta última foi a substância escolhida para ser utilizada nesta dissertação devido à facilidade

de sua aquisição junto ao fornecedor (*United Chemical Technologies, Inc.* – UCT). Segundo a UCT (2007a), o *Glassclad 18* é um *organosilano* modificado que apresenta alta toxicidade podendo causar males ao entrar em contato com olhos, pele, vias respiratórias e aparelho digestivo. Devido a estes possíveis efeitos danosos à saúde e ao seu alto potencial de inflamabilidade, ao manusear-se o produto, recomenda-se a utilização de equipamentos de proteção individual, tais como: luvas, óculos de segurança, avental ou jaleco, máscara de proteção facial e respirador. Seus possíveis danos ao meio ambiente não são conhecidos, sendo a incineração a melhor maneira de disposição deste produto. As propriedades físico-químicas do *Glassclad 18* são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Propriedades físico-químicas do *Glassclad 18*.

Propriedade	Descrição
Forma	Líquido
Cor	Âmbar
Odor	Característico
Ponto de ebulição	82°C a 760 mm Hg
Pressão de vapor	35 mm Hg a 25°C
Densidade do vapor	> 1 (ar = 1)
Solubilidade em água	Reage
Densidade	0,9 (água =1)

(Fonte: UCT, 2007a)

O *Glassclad 18* reage com o silício presente no material (UCT, 2007b) tornando-o repelente à água. O procedimento experimental para transformar a pedra porosa cerâmica com estas características hidrofóbicas foi idêntico ao adotado por Busby *et al.* (1995), Alzoghbi-Massaad (2001) e Cui *et al.* (2003), sendo realizado da seguinte maneira:

- a) lavagem prévia da pedra porosa cerâmica com solução de hidróxido de sódio (NaOH) de 1- 2%;
- b) preparação de uma solução em água destilada contendo 1%, em massa, da substância *Glassclad 18*;

- c) imersão da pedra porosa na solução durante 20 min;
- d) remoção do excesso da solução da superfície da pedra com água destilada;
- e) secagem em estufa a 100°C durante 1h 30 min para cura.

Para comprovação da eficácia do tratamento químico dado à pedra porosa, borrifou-se um pouco de água em sua superfície. Em caráter comparativo, fez-se o mesmo com uma pedra porosa cerâmica padrão. Através deste artifício, constatou-se que a pedra porosa padrão absorve a água rapidamente por capilaridade, fato não observado para a pedra porosa hidrofóbica. Para esta, ocorreu formação de bolhas de água em sua superfície (Figura 3.3), evidenciando sua repelência à água. Posteriormente, procedeu-se à colagem da pedra hidrofóbica na parte metálica inferior do equipamento. Com o intuito de determinar a sua nova pressão de entrada de ar, tendo em vista que esta não será saturada com água e sim com óleo diesel, aplicou-se uma pressão de ar diretamente sobre sua superfície. Foram realizados acréscimos de pressão de ar até o momento em que bolhas de ar foram retidas pelo dispositivo caça bolha, constatando a passagem de bolhas de ar pela pedra porosa. O novo valor de entrada de ar observado foi de aproximadamente 185kPa.

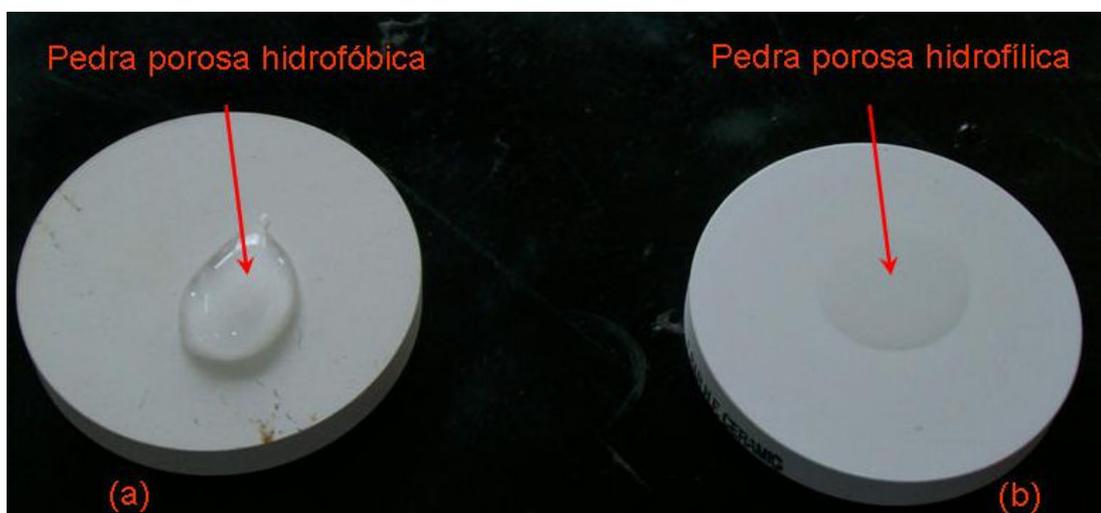


Figura 3.3: Visualização comparativa entre a pedra porosa (a) hidrofóbica e (b) hidrofílica.

3.2.3.2 Ensaio Ar-Água

Os ensaios realizados sem a presença de óleo diesel tiveram por finalidade verificar o funcionamento e calibração do equipamento e, além do mais, determinar a curva característica

do solo sem a presença do contaminante. Para realizar tais ensaios, adotou-se a técnica de translação de eixos, utilizando-se o edômetro de maneira similar a uma placa de pressão. Esta técnica é assim denominado, pois simplesmente translada a origem de referência das pressões de água e de ar da condição atmosférica para uma na qual as pressões são impostas pelo equipamento (Fredlund e Rahardjo, 1993). Existem algumas desvantagens da utilização deste método, tais como (Marinho, 2000): (i) sobreestimar a sucção para solos com de grau de saturação acima de 80% (solos com ar ocluso); (ii) a passagem de ar por difusão pela pedra porosa pode superestimar a sucção para solo com saturação menor que 80%; (iii) e dependendo do tipo de solo e pedra porosa, podem ocorrer fenômenos osmóticos.

Para proceder-se o ensaio, além do edômetro, foi necessário um dispositivo (interface ar-água) para aplicar a pressão de água desejada na amostra. Ao aplicar-se uma pressão de ar nesta interface, a pressão é transmitida para a água contida na pedra porosa cerâmica que por sua vez, devido ao contato hidráulico, é transmitida para a amostra. A interface ar-água foi acoplada a uma bureta, com graduação de 0,02 ml e capacidade de 5 ml, necessária para quantificar a variação de volume de água no corpo de prova. Posteriormente, conectou-se o conjunto (interface ar-água e bureta) à parte inferior da placa de pressão. Posteriormente, introduziu-se entre a bureta e a placa um dispositivo “caça bolhas”, construído especialmente para evitar que possíveis bolhas de ar atinjam à amostra. Foram aplicadas pressões de água e de ar, bem como a tensão vertical, através de um sistema de ar comprimido medido através de manômetros. Uma ilustração esquemática e uma foto do conjunto, Figuras 3.4 e 3.5 respectivamente, mostram a configuração adotada para a condução dos ensaios. É importante ressaltar, que o intervalo de sucção para os ensaios variou de 25 kPa (menor valor lido com precisão pelo manômetro) a 300 kPa (valor da pressão de entrada de ar da pedra porosa). A seguir, consta uma descrição passo-a-passo da metodologia adotada na condução destes ensaios:

- a) saturação da pedra porosa cerâmica;
- b) moldagem dos corpos de prova como descrito em 3.2.3.1;
- c) aplicar as pressões de ar (u_a), água (u_w) e tensão vertical (σ_v);
- d) aguardar a estabilização da variação do volume de água que entra ou sai da amostra para a sucção imposta;

- e) após a estabilização, determinar a nova saturação do solo e aplicar novo acréscimo (ou decréscimo) de u_a e σ_v ;
- f) proceder-se novamente como em (d) e (e) até que todos os pontos da curva característica, dentro da faixa de sucção possível, tenham sido obtidos.

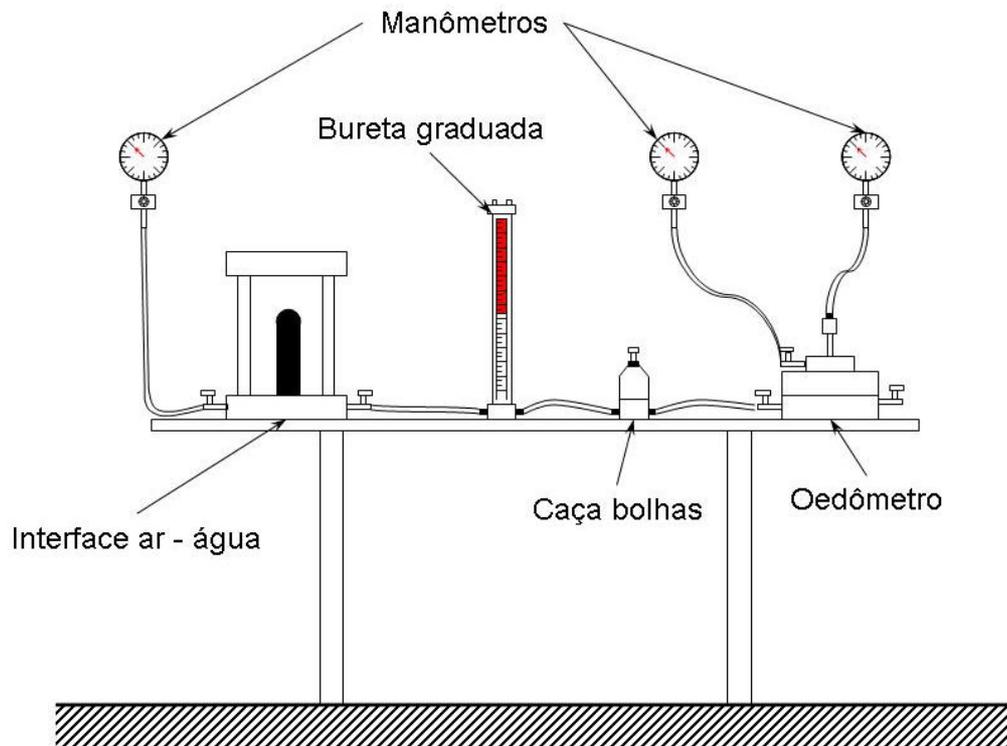


Figura 3.4: Configuração do equipamento utilizado na execução dos ensaios sem contaminante.

3.2.3.2 Ensaios Ar-Óleo

Algumas modificações foram introduzidas no conjunto de componentes para executar os ensaios ar-óleo. Ao invés da utilização de uma interface ar-líquido, optou-se em aplicar uma pressão de ar diretamente em uma bureta contendo óleo. A pressão de ar transmite-se para o óleo e, quando o dispositivo é conectado à base metálica inferior da célula multifásica, a pressão de óleo é transmitida para a amostra. Cabe ressaltar que a bureta (com graduação de 0,01 ml e volume total de 5ml) foi conectada diretamente na célula multifásica, sem a presença do “caça bolhas”. As pressões, tanto a de ar como a de óleo, foram aplicadas por um sistema de ar comprimido controlado por reguladores de pressão de precisão e lidos por manômetros, não sendo necessário nenhum tipo de substituição das tubulações em virtude do óleo. Adverte-se que o intervalo de sucção para este sistema variou de 25 a 150 kPa, sendo

estes respectivamente o menor valor lido com exatidão pelo manômetro e a pressão de entrada de ar da pedra porosa hidrofóbica saturada com óleo.

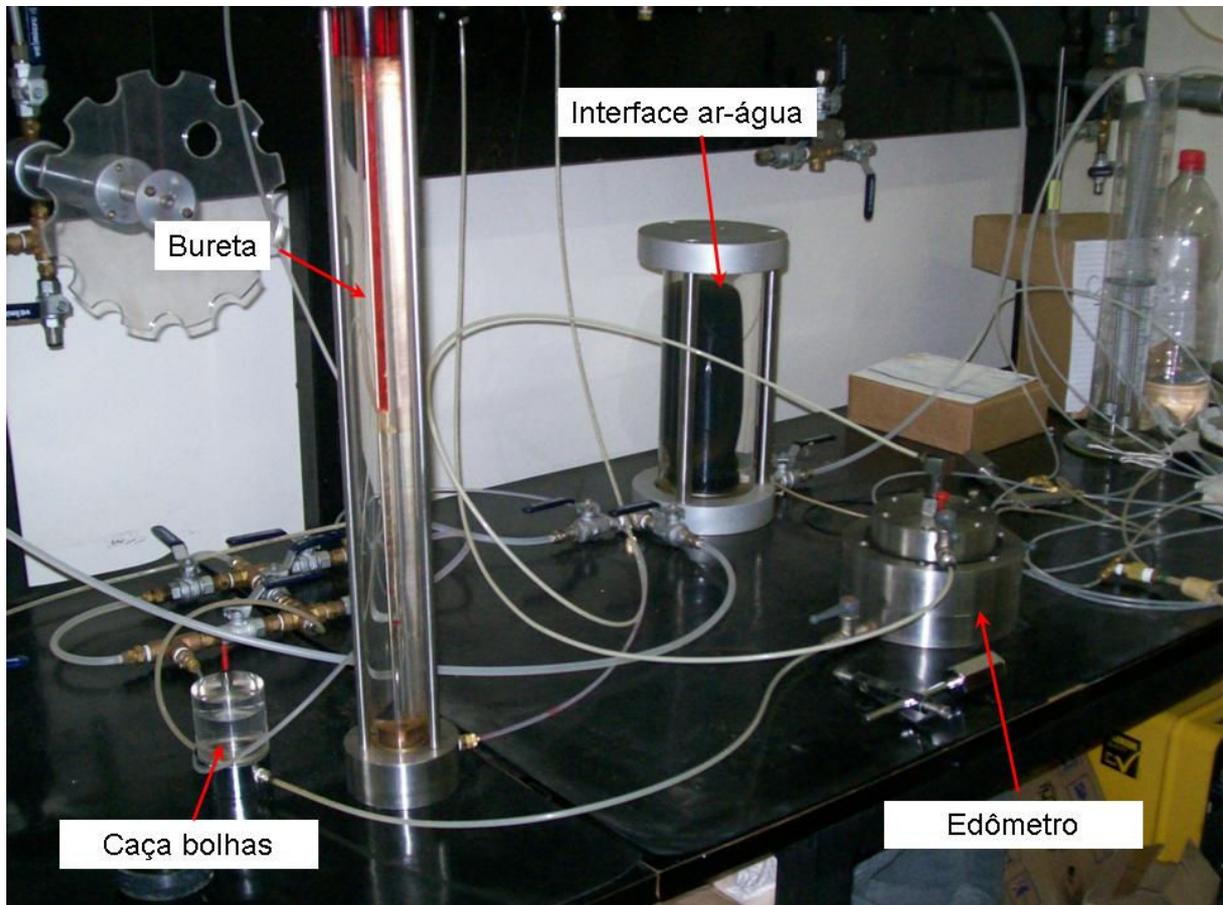


Figura 3.5: Foto da execução de um ensaio ar-água.

Basicamente, o procedimento experimental para este sistema é idêntico ao utilizado para o sistema ar-água. A seqüência dos procedimentos adotados na execução dos ensaios no sistema ar-óleo é a seguinte: (i) saturação da pedra porosa cerâmica hidrofóbica com óleo. Destaca-se que este procedimento ocorre de maneira mais lenta do que a saturação pela água, uma vez que o óleo diesel é mais viscoso, deslocando-se mais lentamente pelos poros da pedra porosa; (ii) moldagem dos corpos de prova como descrito na seção 3.2.3.1; (iii) aplicação das pressões de ar (u_a), de óleo (u_o) e da tensão vertical (σ_v); (iv) esperar pela equalização da amostra para a sucção imposta; (v) determinar a saturação do óleo diesel; (vi) posterior acréscimo de u_o e σ_v ; (vii) repetir os procedimentos descritos acima até que todo o intervalo de sucção tenha sido coberto.

CAPÍTULO 4 – SOLO E CONTAMINANTE ESTUDADO

O presente capítulo tem a finalidade de proporcionar uma descrição das propriedades geotécnicas (índices físicos, granulometria e mineralogia) do solo estudado, bem como apresentar as características do óleo diesel. As informações aqui divulgadas foram obtidas por meio de pesquisas bibliográficas ou, quando necessário, através dos ensaios previamente descritos no Capítulo 3.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

Antes de serem apresentadas as características do solo estudado, deve-se ressaltar que o presente estudo deveria inicialmente ser desenvolvido em um solo coluvionar com características geotécnicas bem conhecidas. Tendo em vista que desejava primeiramente entender o processo de retenção do contaminante pela atuação de forças capilares, almejamos minimizar as possíveis interações físico-químicas entre as partículas sólidas e o óleo diesel. Portanto, devido à grande quantidade de material fino presente na sua composição, a hipótese de trabalhar com este solo coluvionar foi descartada. Como segunda alternativa, cogitou-se estudar um material com características não reativas, isto é, um solo arenoso litorâneo que apresentasse propriedades geotécnicas bem definidas. No entanto, o material escolhido, como mostrado por Marcon (2005), atinge a saturação residual em uma pressão capilar muito baixa, de aproximadamente 10 kPa. Portanto, devido à incapacidade de aplicação de pressões menores que 10 kPa pela célula multifásica, a idéia de trabalhar com este solo também foi rejeitada. Alternativamente, optou-se por trabalhar com uma mistura de ambos os solos, tendo a seguinte proporção (em massa): 70% da composição de solo arenoso e os 30% restantes de solo coluvionar. Sendo assim, este capítulo tem por objetivo apresentar as características geotécnicas para a mistura que foi utilizada na realização dos ensaios, bem como as propriedades dos materiais utilizados no preparo deste novo solo. Informações detalhadas sobre os solos coluvionar e arenoso podem encontradas em Feuerharmel (2003) e Marcon (2005), respectivamente.

4.1.1 Localização dos Solos Utilizados

O primeiro material empregado na composição da mistura, um solo com característica arenosa, pertence à região litorânea do Rio Grande do Sul, especificamente no município de Osório. Este material, denominado areia sã, foi coletado em uma jazida de areia próxima ao quilômetro 4 da rodovia RS – 389 (Marcon, 2005) O outro solo, um colúvio de arenito, está situado no município de Timbé do Sul (SC). Este solo, denominado AV, é pertencente a uma encosta da Formação Serra Geral, tendo sido retirado de uma cota de aproximadamente 150m (Feuerharmel, 2003). As Figuras 4.1 e 4.2 ilustram as localizações de onde foram retirados ambos os materiais, bem como o perfil de cada um dos solos estudados.



Figura 4.1: Perfil do solo arenoso e sua respectiva localização (Marcon, 2005).

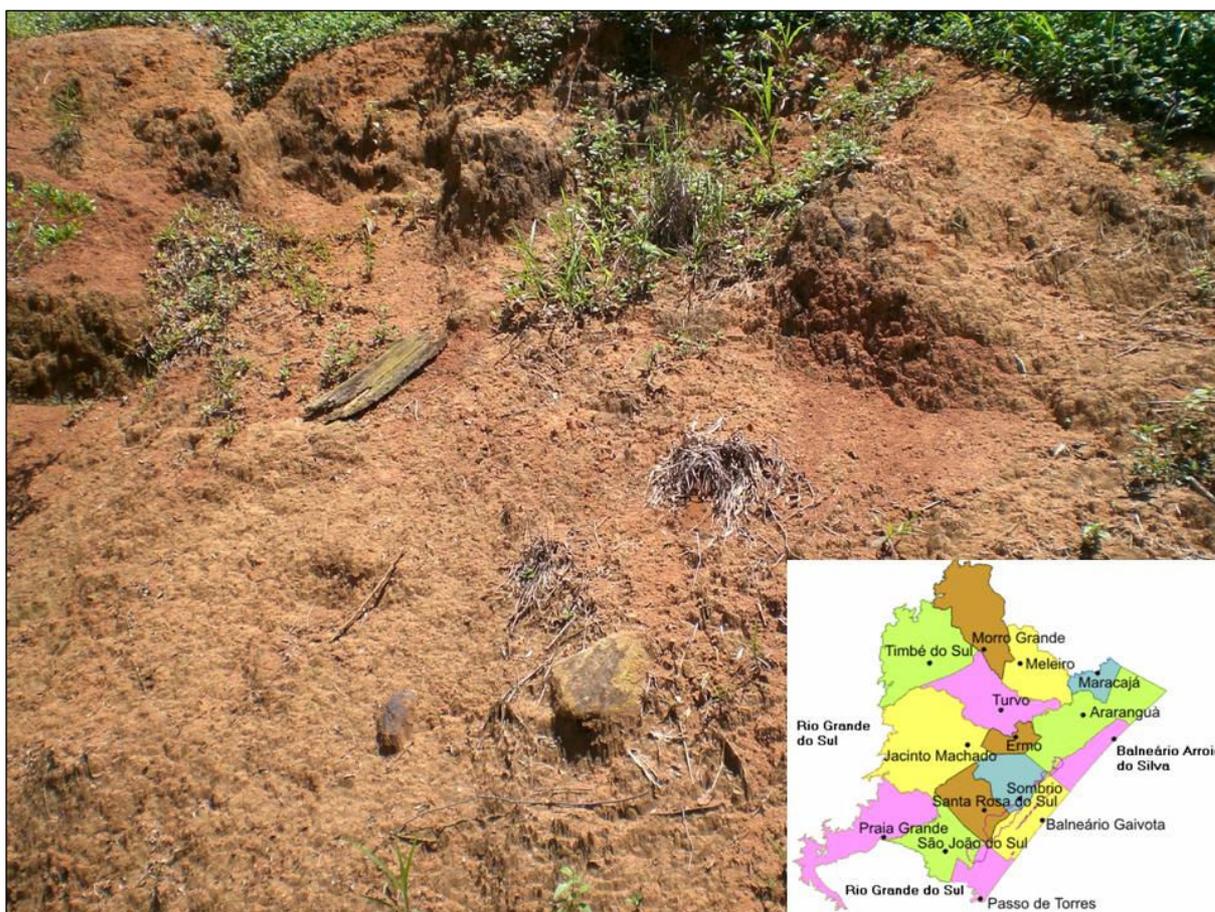


Figura 4.2: Aspecto visual do solo coluvionar e sua respectiva localização (Feuerharmel, 2005).

4.1.2 Caracterização Física

As características físicas aqui mostradas, dos materiais utilizados, são os resultados obtidos por Feuerharmel (2003) para o solo coluvionar AV e Marcon (2005) para a areia sã. Todos os ensaios, segundo os autores, foram conduzidos de acordo com a ABNT. Para caracterizar a mistura, foram realizados novos ensaios também seguindo as normas da ABNT. A Tabela 4.1 lista algumas propriedades físicas para o solo coluvionar e para o solo arenoso, determinadas por Feuerharmel (2003) e Marcon (2005) respectivamente.

Observando-se a Tabela 4.1, nota-se que o teor de umidade natural do solo coluvionar AV é significativamente mais elevado do que para a areia sã. Fica evidente o comportamento altamente plástico do solo AV devido ao seu índice de plasticidade (IP) ser maior do que 15% (Feuerharmel, 2003). Notavelmente, devido à predominância da fração areia, o solo arenoso possui características não-plásticas, pois não é possível realizar ensaios de limite de liquidez e de limite de plasticidade.

Tabela 4.1: Propriedades físicas dos solos que compõem a mistura.

Solo	Índices Físicos			Limites de Atteberg		
	Peso específico real dos grãos (γ_s)	Teor de umidade natural (w)	Índice de vazios (e)	LL (%)	LP (%)	IP (%)
AV	28	26,6	0,89 – 1,22	56	34	22
Areia sã	26	2,3	n/a	n/a	n/a	n/a
Mistura	27	-	-	-	-	-

(γ_s – kN/m³; w - %; n/a – não avaliado. Fontes: Feuerharmel, 2003; Marcon, 2005)

4.1.3 Caracterização Granulométrica

As propriedades granulométricas para ambos os materiais podem ser observadas na Figura 4.3. Feuerharmel (2003) realizou ensaios com e sem defloculante (hexametáfosfato de sódio), constatando uma expressiva diferença na granulometria do solo coluvionar. A discrepância observada pode induzir a uma classificação errônea do solo devido à desconsideração de alguma fração existente. Todavia, o autor destaca a importância da realização de ensaios sem defloculante, uma vez que o material em seu estado natural apresenta partículas de argilas agregadas umas às outras, formando grumos semelhantes aos grãos de areia. Já Marcon (2005) verificou a reduzida quantidade de material fino (diâmetro menor que 0,075mm), não havendo, portanto, a necessidade da realização de uma análise granulométrica por sedimentação. A curva granulométrica para a mistura (30% AV e 70% areia sã), ilustrada na Figura 4.4, foi obtida pelo método do peneiramento fino conjuntamente com o método da sedimentação sem o uso de defloculante.

As principais informações obtidas a partir dos dados granulométricos para os solos AV e areia sã, bem como para a mistura, são mostrados na Tabela 4.2. Para a mistura, nota-se a presença de argila e silte, 11% e 6% respectivamente, oriundas da porção do solo AV. Destaca-se que para a mistura, a fração predominante é de areia fina, devido a esta fração estar presente tanto no solo AV (aproximadamente $\frac{1}{4}$ da composição) quanto na areia sã (70% do material). Em quantidade menor, a fração areia média para o novo material, em torno de 15%, apresenta-se maior do que no solo AV (5%) e menor do que na areia (30%).

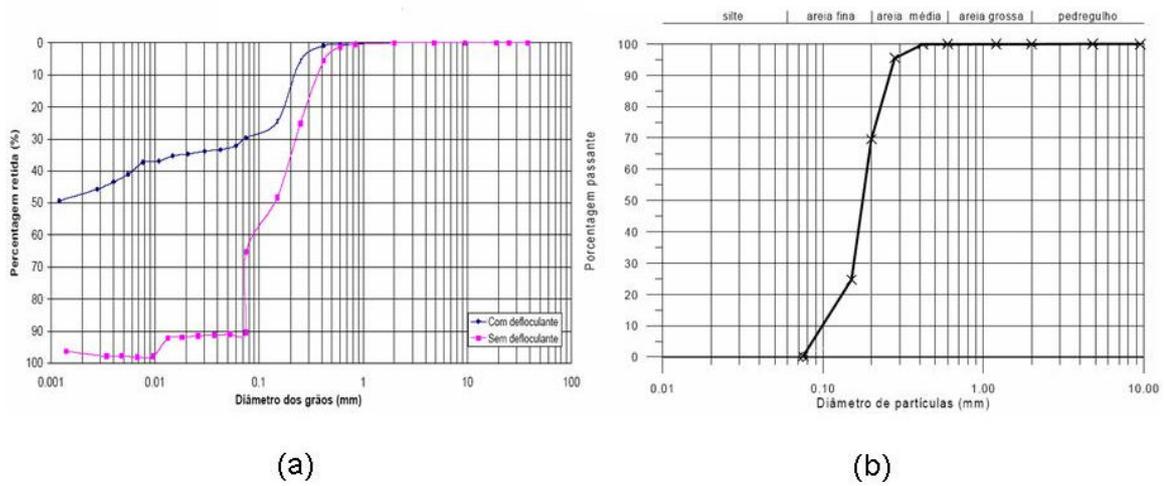


Figura 4.3: Curvas granulométricas para os solos (a) coluvionar AV (Feuerharmel, 2003) e (b) areia sã (Marcon, 2005).

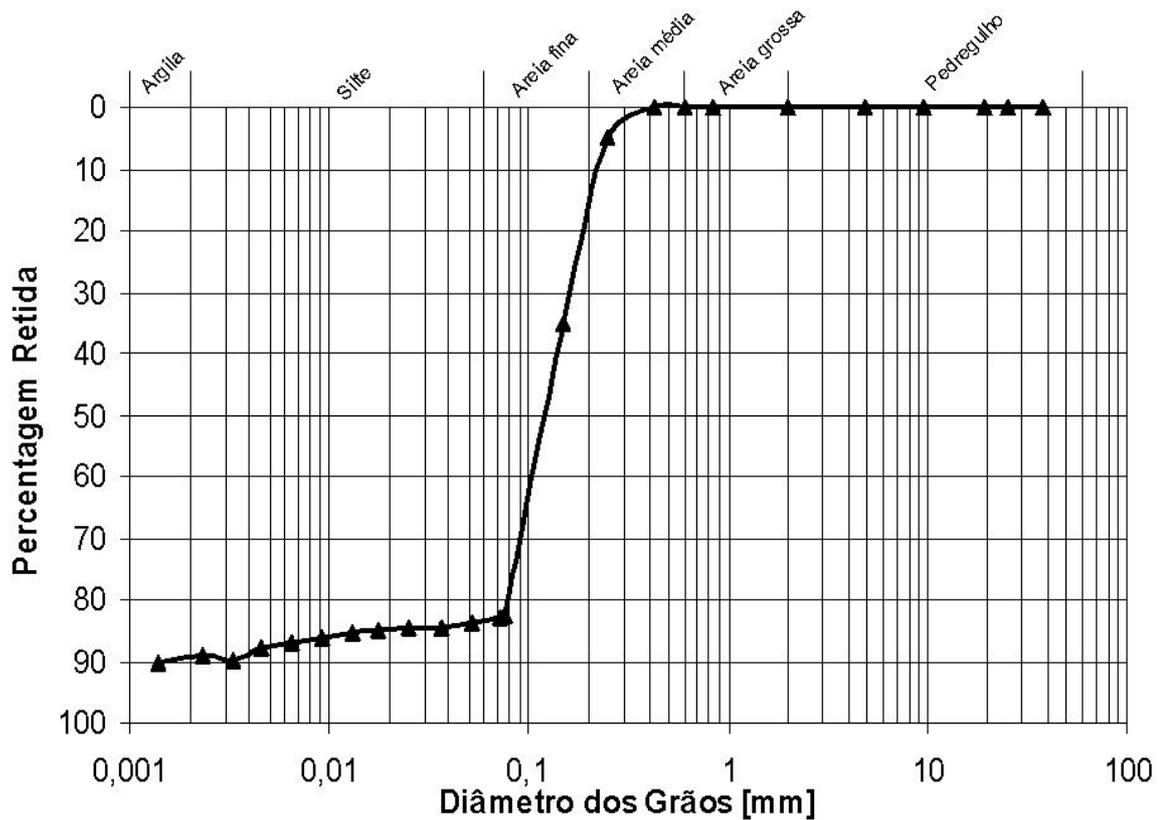


Figura 4.4: Curva granulométrica para a mistura, contendo 30% de solo AV e 70% de areia sã.

Tabela 4.2: Porcentagem das frações encontradas nos solos.

Fração	Solo AV		Areia sã	Mistura
	Sem defloculante	Com defloculante		
Argila	0%	53%	-	11%
Silte	9%	15%	-	6%
Areia fina	65%	26%	70%	68%
Areia média	24%	5%	30%	15%
Areia grossa	2%	1%	0%	0%

4.1.4 Caracterização Mineralógica

Para estenderem-se as características capilares de um sistema bifásicos para trifásicos, minerais expansivos não poderão estar presentes na composição do solo uma vez que este deve ser rígido. Portanto, para uma avaliação mais precisa das propriedades da mistura utilizada no desenvolvimento deste estudo, levantamentos sobre as características mineralógicas do solo AV e do solo arenoso são indispensáveis. Tais informações são obtidas a partir de ensaios de difratogrametria de raios-X, os quais possibilitam determinar qualitativamente os principais minerais constituintes das partículas de cada solo. Os dados mineralógicos obtidos por Marcon (2005) e Feuerharmel (2003) estão resumidamente apresentados na Tabela 4.3.

Marcon (2005) realizou os ensaios de difratogrametria para a areia sã em duas etapas distintas. Primeiramente, analisou a fração fina conjuntamente com a fração granular pulverizada, obtendo deste modo uma amostragem total do solo. Nesta fase do ensaio, foi constatada a predominância de quartzo (SiO_2), em menor quantidade o mineral feldspato (KAlSi_3O_8) e a não ocorrência de argilominerais. A segunda etapa dos ensaios conduzidos pelo autor citado foi idêntica à forma na qual Feuerharmel (2003) realizou seus ensaios. Esta etapa tem por objetivo verificar a presença de argilominerais, previamente separados da fração granular do solo. Esta fase consiste na realização do ensaio com três tipos de tratamento das amostras: ao natural, glicoladas e calcinadas.

Na condição natural, mesmo considerando apenas a fração fina, a areia sã apresenta como mineral dominante o quartzo, havendo presença (em menor quantidade) também de feldspato.

Os argilominerais detectados foram illita e caulinita. Já para o solo AV, foi constatada a predominância de caulinita, conjuntamente com a ocorrência de quartzo.

Tabela 4.3: Resumo das propriedades mineralógicas dos solos utilizados na composição da mistura.

Solo	Preparação da amostra	Minerais e argilominerais
Solo AV	Natural	Caulinita e quartzo
	Glicolada	Caulinita e quartzo
	Calcificada	Quartzo
Areia sã	Total	Quartzo e feldspato
	Natural	Quartzo, feldspato, illita e caulinita
	Glicolada	Quartzo e feldspato
	Calcificada	Quartzo, feldspato e illita

Os ensaios com amostras glicoladas foram realizados com etilenoglicol, devido à sua capacidade de hidratar as partículas de argila, facilitando sobremaneira a sua detecção. Todavia, para a areia sã, não foi detectada a presença de argilominerais. Novamente, foi observada apenas a presença de quartzo e feldspato. Caulinita e quartzo continuaram a ser os minerais predominantes para o solo coluvionar AV.

Para a realização dos ensaios com as amostras calcificadas, submete-se a amostra de solo a altas temperaturas (em torno de 500° C). Isto elimina a água adsorvida nas partículas, proporcionando a destruição dos argilominerais do grupo caulinita e alterações em outros argilominerais (Marcon, 2005). Outra vez, para a areia sã, os minerais dominantes foram quartzo e feldspato, havendo a presença do argilomineral illita. Para o solo AV apenas o quartzo foi detectado.

Com base nos dados obtidos a partir dos ensaios de difratogrametria realizados pelos autores supracitados, fica evidente que a mistura é predominantemente composta pelo mineral quartzo. Há também a ocorrência, em menor quantidade, de feldspato e caulinita. Estas informações mineralógicas (Tabela 4.3) conjuntamente com os dados granulométricos (*vide* Figura 4.4 e Tabela 4.2) indicam uma característica arenosa deste novo solo.

4.1.5 Curvas Características

As curvas características dos dois materiais utilizados na composição da mistura, areia e solo coluvionar podem ser observadas na Figura 4.5 e 4.5 respectivamente. Ambas as curvas foram obtidas pela método do papel filtro (Feuerharmel, 2003; Marcon, 2005). Nota-se que a curva característica da areia sã de Osório exhibe um comportamento típico de solos granulares finos, apresentando uma dessaturação muito rápida, atingindo a saturação residual para sucção em torno de 7 – 8 kPa. Isto ocorre devido à não existência de interações físico-químicas entre a água e as partículas sólidas. Já a curva característica do solo coluvionar AV apresenta uma forma bastante peculiar (bimodal), a qual pode ser dividida em três trechos principais. O primeiro trecho está relacionado aos macro-poros, os quais apresentam uma pressão de entrada de ar abaixo de 5 kPa. Em seguida, há um patamar intermediário, no qual não ocorrem grandes variações no grau de saturação à medida que a sucção aumenta. Isto ocorre devido à não existência de poros com tamanhos intermediários na composição deste solo. Posterior ao patamar existe uma segunda entrada de ar condicionada pela microestrutura do solo.

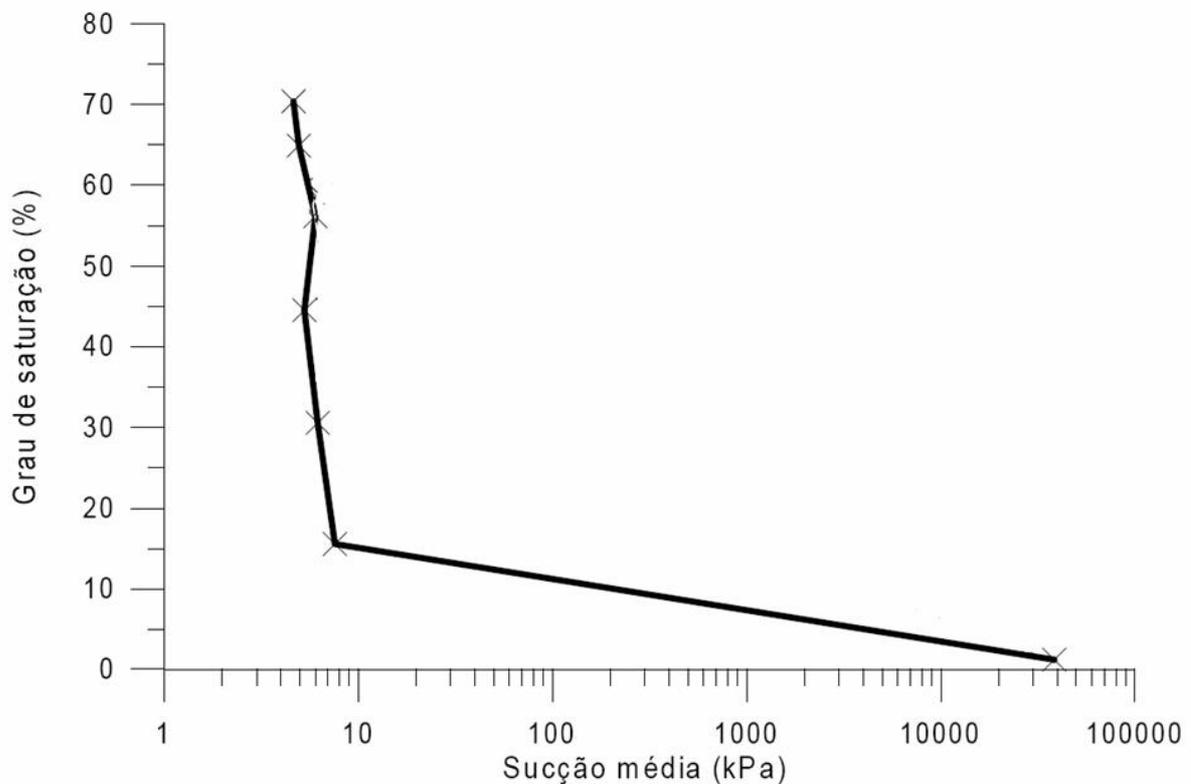


Figura 4.5: Curva característica do areia (Marcon, 2005).

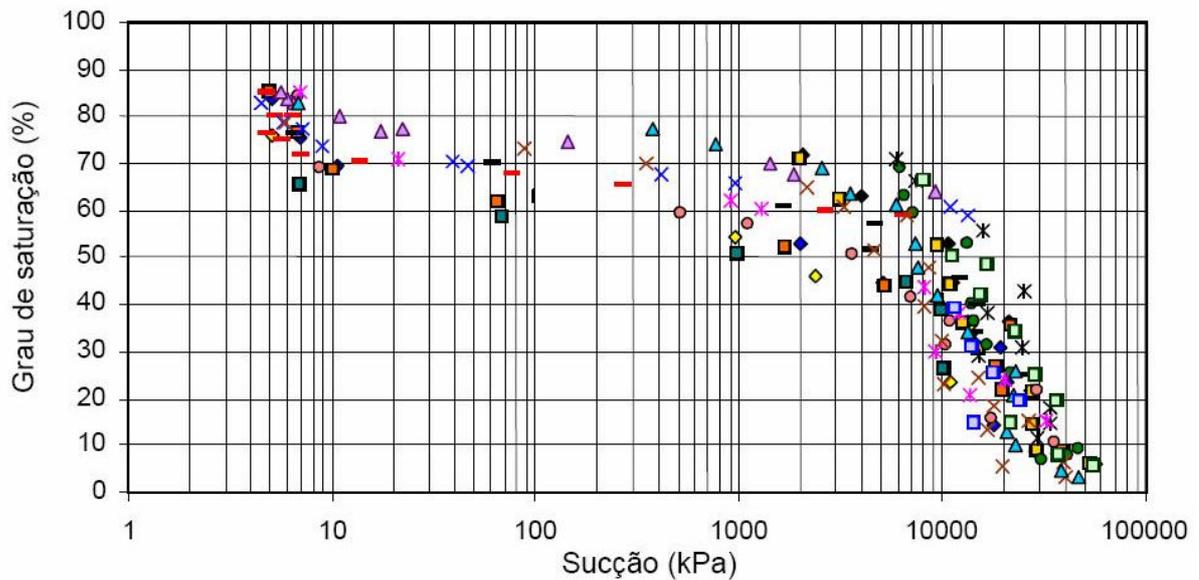


Figura 4.6: Curva características do solo AV (Feuerharmel, 2003).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DIESEL

Compostos químicos orgânicos constituídos por ligações entre átomos de carbono (C) e de hidrogênio (H) são denominados de hidrocarbonetos (HC). Dentre as suas principais peculiaridades destaca-se a sua tendência em associar-se preferencialmente às partículas sólidas, devido à sua característica hidrofóbica (Bento, 2005). Eventualmente, átomos de oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S) juntam-se às ligações C-H formando compostos pertencentes a outros grupos funcionais. As diferentes composições moleculares dos HC, ou seja, as diferentes formas estruturais das cadeias carbônicas, proporcionam diferentes características físicas entre estas substâncias. Estas, por sua vez, podem ser classificadas quanto à forma da cadeia carbônica, bem como o tipo de ligação entre os átomos de carbono. Em relação ao primeiro, os hidrocarbonetos podem ser divididos em alifáticos (cadeia estrutural aberta) ou cíclicos (pelo menos uma cadeia carbônica fechada). Já em relação ao tipo de ligação, existem HC que possuem somente ligações simples (denominados saturados) e os que possuem uma ou mais ligações duplas ou triplas entre os carbonos (chamados de insaturados ou não saturados). O tamanho da cadeia carbônica tem influência na avaliação de regiões contaminadas por hidrocarboneto, uma vez que quanto maior for a cadeia carbônica, menor é a mobilidade do composto no solo e na água subterrânea (Silva, 2005).

Na natureza, os HC podem ser encontrados em ambiente terrestre e marinho, principalmente nas formas líquida (petróleo) e gasosa (gás natural). O petróleo tem grande importância sócio-

econômica, pois é a matéria prima na obtenção dos combustíveis fósseis, amplamente utilizados como fonte de energia. No entanto, para transformar o petróleo bruto em combustíveis, este deve passar por um processo de refino (destilação fracionada), que resulta em grupos de substâncias separados de acordo com a sua temperatura de ebulição, a qual está relacionada com o número de átomos de carbono do HC (Silva, 2005). Na Tabela 4.4 apresentam-se as principais frações obtidas do refino do petróleo e suas respectivas temperaturas de destilação, bem como a variação do tamanho de suas cadeias carbônicas. Nota-se uma diferença nos valores quando estes são obtidos de fontes distintas. Tal fato pode ser explicado por não existir dois óleos exatamente iguais, impossibilitando uma definição precisa da composição do petróleo (Tissot e Welt, 1984 *apud* Bento, 2005) e conseqüentemente de seus derivados.

Tabela 4.4: Principais frações obtidas da destilação do petróleo.

Fração	Temperatura de Destilação (°C)		Número de Carbonos na Cadeia	
	Fonte 1	Fonte 2	Fonte 1	Fonte 2
Gás	Abaixo de 20	20	1 – 4	1 – 4
Éter de petróleo	20 – 60	-	5 – 6	-
Nafta leve	60 – 100	-	6 – 7	-
Gasolina	40 – 205	20 – 190	5 – 10 e cicloalcanos	5 – 10
Querosene	175 – 325	190 – 260	12 – 18 e aromáticos	11 – 13
Óleo diesel	Acima de 275	260 – 360	12 e maiores	14 – 15
Óleo lubrificante	Líquidos não voláteis	360 – 530	Longas cadeias ligadas a estruturas cíclicas	19 – 40
Asfalto	Sólidos não voláteis	-	Estruturas policíclicas	-

(Fonte 1: Guimarães, 2003; Fonte 2: Mindrisz, 2006)

No Brasil, devido ao modelo energético adotado, 34% do volume do barril de petróleo é utilizado para produzir óleo diesel (*vide* Tabela 4.5), enquanto que em outros países este valor varia de 15% a 25% (Petrobrás Distribuidora S.A., 2007). De modo geral, a produção deste produto ocorre a partir do processo do refino do petróleo, na qual as frações denominadas de óleo diesel leve e óleo diesel pesado são obtidas. A estas duas frações, outros produtos tais como a nafta, o querosene e o gasóleo são adicionados, obtendo-se o combustível pronto para ser distribuído. Atualmente, o óleo diesel utilizado é produzido de acordo com a região na qual será empregado (Petrobrás, 2007). O óleo diesel denominado metropolitano, com menor teor de enxofre, é utilizado em regiões que necessitam diminuir a emissão de material particulado na atmosfera, enquanto que nas demais regiões, o óleo diesel utilizado é denominado interior. A comercialização do óleo diesel automotivo no território nacional é regulamentada pela Agência Nacional do Petróleo (ANP), através da portaria N° 310 de 27 de dezembro de 2001.

Tabela 4.5: Porcentagem das frações obtidas no refino do petróleo.

Derivado do Petróleo	Porcentagem por Barril
GLP (gás liquefeito de petróleo)	7,5
Gasolina	16,2
Diesel	33,9
Querosene	5,0
Óleo Combustível	16,5
Asfalto	1,8
Lubrificantes	1,2
Naftas	11,2
Diversos	6,7

(Fonte: Petrobrás, 2004 *apud* Mindrisz, 2006)

O óleo diesel apresenta as seguintes características: inflamabilidade, toxicidade mediana, volatibilidade, limpidez, ausência de material em suspensão e odor forte e característico (Petrobrás, 2007). Em sua composição podem ser encontrados tanto hidrocarbonetos alifáticos

quanto aromáticos (Dal Forno, 2006; Guimarães 2003) e outros compostos que por acaso destilam na mesma faixa de temperatura. Os HC aromáticos são os mais perigosos, pois englobam compostos como o benzeno e o naftaleno, substâncias comprovadamente tóxicas. Também apresentam em sua composição o benzo(a)pireno (Silva, 2005), substância conhecida por sua característica carcinogênica. Em meio aos hidrocarbonetos, o diesel possui baixas concentrações de oxigênio, nitrogênio e enxofre. A Tabela 4.6 resume algumas especificações do óleo diesel, metropolitano e interior, segundo a ANP (2001).

Tabela 4.6: Especificações do óleo diesel automotivo.

Propriedade	Limites	
	Interior	Metropolitano
Aspecto	Límpido e isento de impurezas	
Enxofre total, máx. (% massa)	0,35	0,20
Massa específica a 20°C (kg/m ³)	820 a 880	820 a 865
Viscosidade a 40°C, máx. (cSt)	2,5 a 5,5	
Água e sedimentos, máx. (% volume)	0,05	

(Modificado de: ANP, 2001)

CAPÍTULO 5 – APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Este capítulo está organizado de maneira a mostrar primeiramente os resultados obtidos nos ensaios realizados no sistema ar-água e, posteriormente, os resultados dos ensaios realizados com óleo diesel (sistemas ar-óleo e óleo-água respectivamente). À medida que os resultados experimentais são apresentados, os mesmos são analisados e comentados. Informações adicionais em relação ao tempo de equalização para cada acréscimo de pressão também serão discutidas.

5.1 TEMPO DE EQUALIZAÇÃO

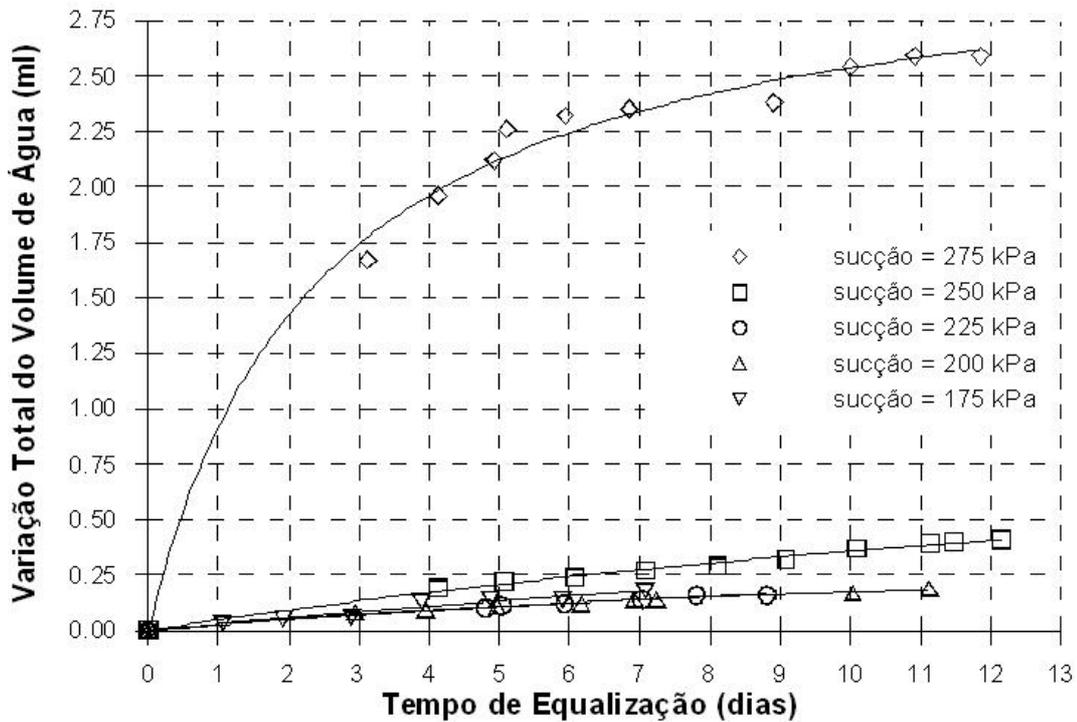
Após a aplicação das pressões dos fluidos que compõem o sistema, nem todo o conteúdo do fluido molhante contido nos poros está sob forma contínua, havendo uma pequena parcela de bolhas isoladas. Essas estão sob a atuação de uma pressão diferente daquela em que a fase contínua se encontra (Morrow e Harris, 1965). À medida que o fluido na forma de bolhas se redistribui ao longo do solo (transporte na forma de vapor e fluxo na forma pelicular), o sistema aproxima-se cada vez mais do equilíbrio termodinâmico (Ferrand *et al.*, 1990). Todavia, mesmo que condições ideais sejam impostas, o tempo necessário para atingir-se este equilíbrio pode vir a ser de anos (Dullien, 1979 *apud* Ferrand *et al.*, 1990). Assim sendo, optou-se em monitorar o tempo necessário para que cada sistema ensaiado alcançasse o equilíbrio (equalização da sucção mátrica imposta), obtendo-se para cada um dos sistemas um valor ótimo. No ponto ótimo de equilíbrio, assumiu-se que a sucção mátrica desenvolvida entre os fluidos é constante ao longo de toda a amostra.

5.2.1 Ensaio Ar-Água

Foram realizados dois ensaios no sistema ar-água, sendo os resultados obtidos durante o acompanhamento do tempo de equalização observado nas Figuras 5.1 e 5.2. O primeiro ensaio, denominado Ensaio 1 (Figura 5.1), foi realizado para um intervalo de sucção entre 275 e 175 kPa. Não foi possível cobrir um intervalo de sucção maior devido a problemas mecânicos no compressor de ar. Assim sendo, optou-se por realizar um segundo ensaio

(Ensaio 2 – Figura 5.2) de maneira a complementar o restante do intervalo de sucção (até 25 kPa) do intervalo entre 25 e 275 kPa previamente determinado.

As Figuras 5.1 e 5.2 representam a variação do volume de água que entra na amostra de solo para a sucção imposta para o corpo de prova submetido a uma trajetória de umedecimento. Para o ensaio 1, monitorou-se a variação de água na amostra de solo para as sucções de 275 e 250 kPa por aproximadamente 12 dias, e as sucções de 225 e 200 kPa por 9 e 11 dias respectivamente. Já para o ensaio 2, este acompanhamento mais longo foi feito apenas para os valores de 275 e 225 kPa (15 e 11 dias respectivamente). Os demais valores de sucção para ambos os gráficos foram monitorados por sete dias, tempo adotado como suficiente para que ocorresse a estabilização da variação do volume de água que entra na amostra.



a
o do volume de água na amostra de acordo com a sucção para o Ensaio 1.

Com base nos valores de sucção de 275, 250, 225 e 200 kPa para o Ensaio 1 e as sucções de 225 e 200 kPa para o Ensaio 2, percebe-se o caráter ascendente das curvas ao longo do tempo. Porém, para períodos longos, o volume de água pode ser considerado constante. Este fato pode ser bem observado para o valor de sucção de 225 kPa do Ensaio 2, indicando que ao longo do tempo uma constância na variação da quantidade de água presente no solo pode ser alcançada. As curvas obtidas também evidenciam que a maior parte do volume de água que

entra na amostra, para uma determinada sucção, estabiliza-se praticamente em sete dias. A partir deste período, as variações são relativamente pequenas em relação aos sete dias iniciais. Assim sendo, adotou-se este período (7 dias) como o tempo de equalização padrão necessário para a equalização da sucção no material estudado.

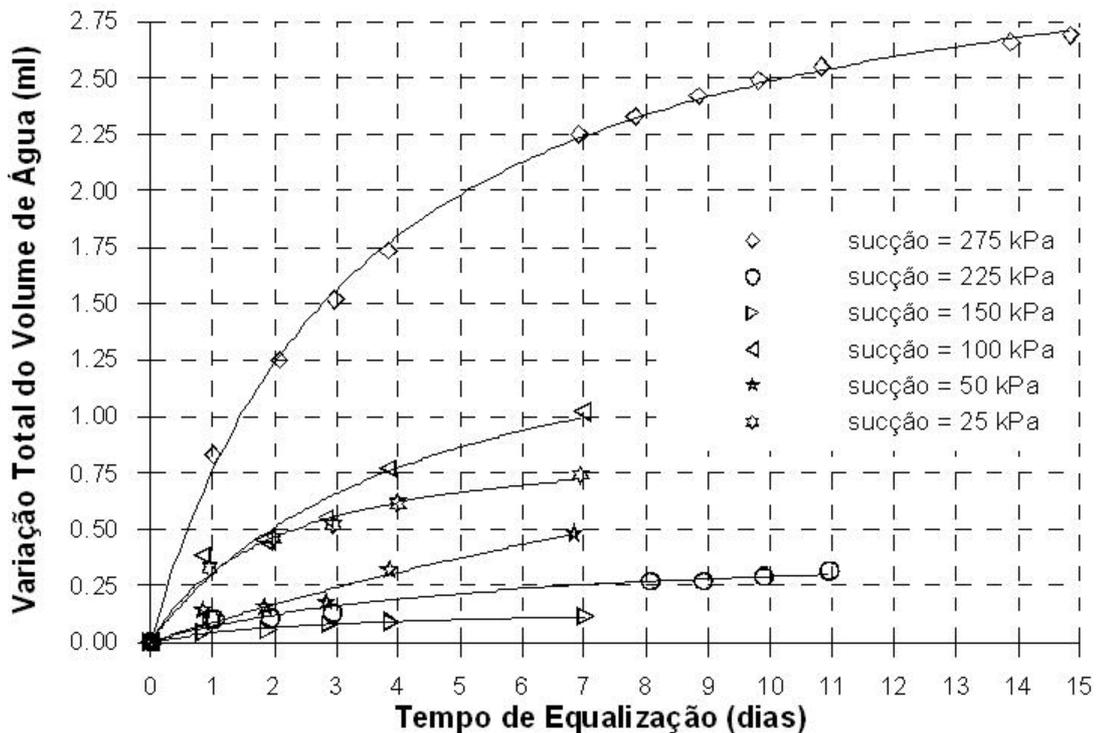


Figura 5.2: Variação do volume de água na amostra de acordo com a sucção para o ensaio 2.

Observando-se as curvas para as sucções de 275 kPa obtidas tanto para o Ensaio 1 quanto para o Ensaio 2, ressalta-se que estas são praticamente coincidentes, evidenciando a repetibilidade dos ensaios. O mesmo pode ser observado nas curvas para a sucção de 225 kPa. As insignificantes discrepâncias são decorrentes das amostras não serem exatamente idênticas, apresentando diferentes índices de vazios e graus de saturação iniciais (ver Tabela 5.1). A estes fatores, adicionam-se os possíveis efeitos decorrentes da variação da temperatura ambiente que provoca imprecisão nas leituras das buretas, uma vez que estas eram feitas visualmente.

5.2.2 Ensaio Ar-Óleo

Como resultado do monitoramento do tempo de equalização para o ensaio ar-óleo, obteve-se o gráfico ilustrado na Figura 5.3. Devido ao pouco tempo disponível para executar os ensaios, adotou-se 7 dias como o tempo necessário para que houvesse a equalização da sucção imposta à amostra de solo. Observa-se que, para a sucção de 150 kPa, este período mostrou-se suficiente para estabilização do volume de óleo que entra na amostra. Apesar das curvas para as sucções de 125 e 100 kPa apresentarem um caráter ascendente, as variações do volume de óleo podem ser consideradas insignificantes para períodos mais longos do que 7 dias. Além do mais, estas se mostraram similares, indicando que para o tempo de equalização adotado ocorre praticamente a mesma variação de volume de óleo. Para a sucção de 25 e 50 kPa, os formatos das curvas sugerem um período mais longo para a equalização. Por outro lado, as sucções de 25 e 150 kPa apresentaram maior variação de volume de óleo.

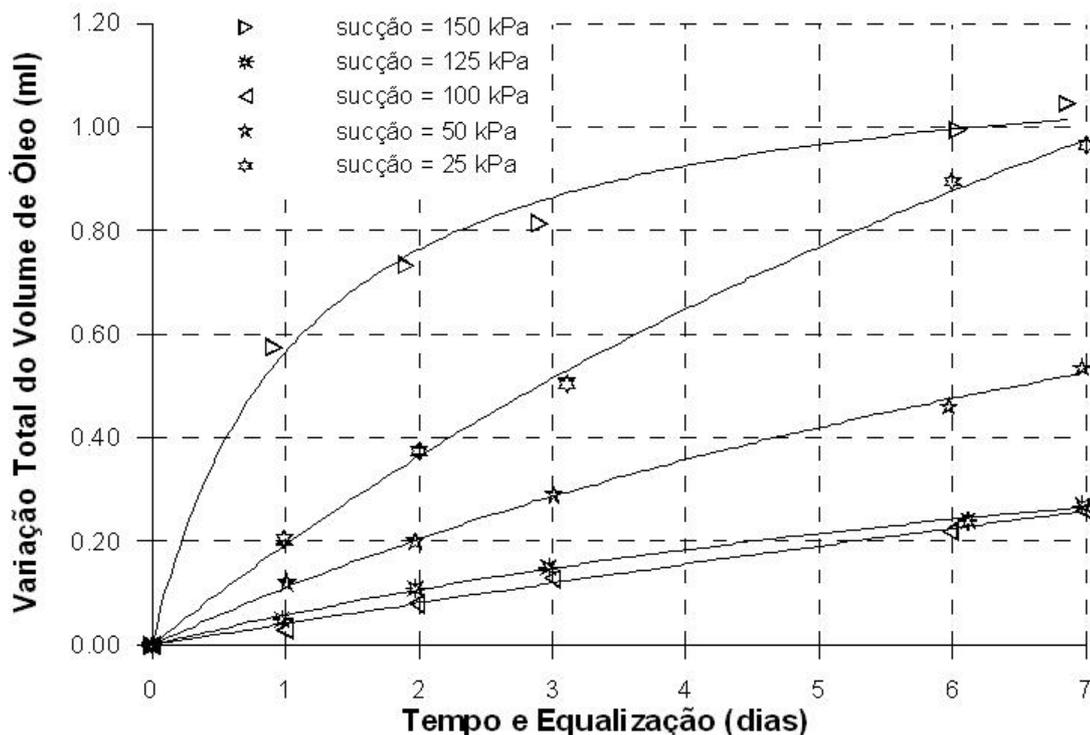


Figura 5.3: Variação do volume de óleo na amostra versus a sucção.

5.1 CURVAS DE RETENÇÃO

Os primeiros resultados foram obtidos a partir de dois ensaios ar-água, utilizando-se o edômetro com controle de sucção como uma placa de pressão. Para a realização dos ensaios ar-água, adotou-se um intervalo de sucção no qual 275 kPa é o valor máximo e 25 kPa o valor

mínimo. O primeiro foi estimado devido ao valor de entrada de ar da pedra porosa, adotando-se um valor de segurança para o qual não houvesse problemas de dessaturação da mesma. Já o valor mínimo foi adotado como sendo a menor pressão possível a ser aplicada e medida com precisão pelo conjunto de manômetros. Como as amostras foram moldadas com um teor de umidade inicial bastante baixo, optou-se por seguir-se a trajetória de umedecimento, no qual acréscimos de sucção foram realizados de maneira a obter-se a curva característica do solo. Como já descrito, problemas técnicos no compressor de ar fizeram com que o Ensaio 1 encerrasse na sucção de 175 kPa. Deste modo, o Ensaio 2 complementou o restante do intervalo de sucção pré-determinado. Dois pontos comuns a ambos os ensaios (sucções de 275 e 225 kPa) foram determinados de maneira a comparar o grau de saturação da amostra, comprovando-se a capacidade de repetição dos ensaios. A pequena diferença existente está relacionada basicamente ao diferente teor de umidade inicial da amostra (vide Tabela 5.1) e a possíveis flutuações na temperatura ambiente.

Tabela 5.1: Índices físicos das amostras ensaiadas.

Propriedade	Ar-Água		Ar-Óleo
	Ensaio 1	Ensaio 2	
Índice de vazios (e)	0,71	0,70	0,73
Grau de saturação da água inicial (S_{wi} %)	2,87	3,24	5,14

Posteriormente ao tratamento químico dado à pedra porosa cerâmica para torná-la hidrofóbica, executou-se o ensaio ar-óleo. O intervalo de sucção para este ensaio foi menor, uma vez que o valor de entrada de ar da nova pedra cerâmica é menor do que o da pedra cerâmica padrão. O ensaio foi executado seguindo-se uma trajetória de umedecimento por óleo diesel, na qual a quantidade de água permaneceu constante durante toda a realização do ensaio. Os índices físicos no qual o corpo de prova utilizado foi moldado estão resumidamente expostos na Tabela 5.1.

Os resultados obtidos tanto para os ensaios ar-água quanto ar-óleo podem ser visualizados na Figura 5.4. A curva de retenção ar-água (curva característica) da mistura possui um comportamento intermediário em relação às curvas características dos solos utilizados em sua

composição. Apesar da maior parte da mistura ser formada por areia (70%), os 30 % da parcela fina presente exercem significativa influência na capacidade de retenção da água pelos poros. Isto é explicado devido à existência de interações físico-químicas da água com as superfícies das partículas finas que compõem o material.

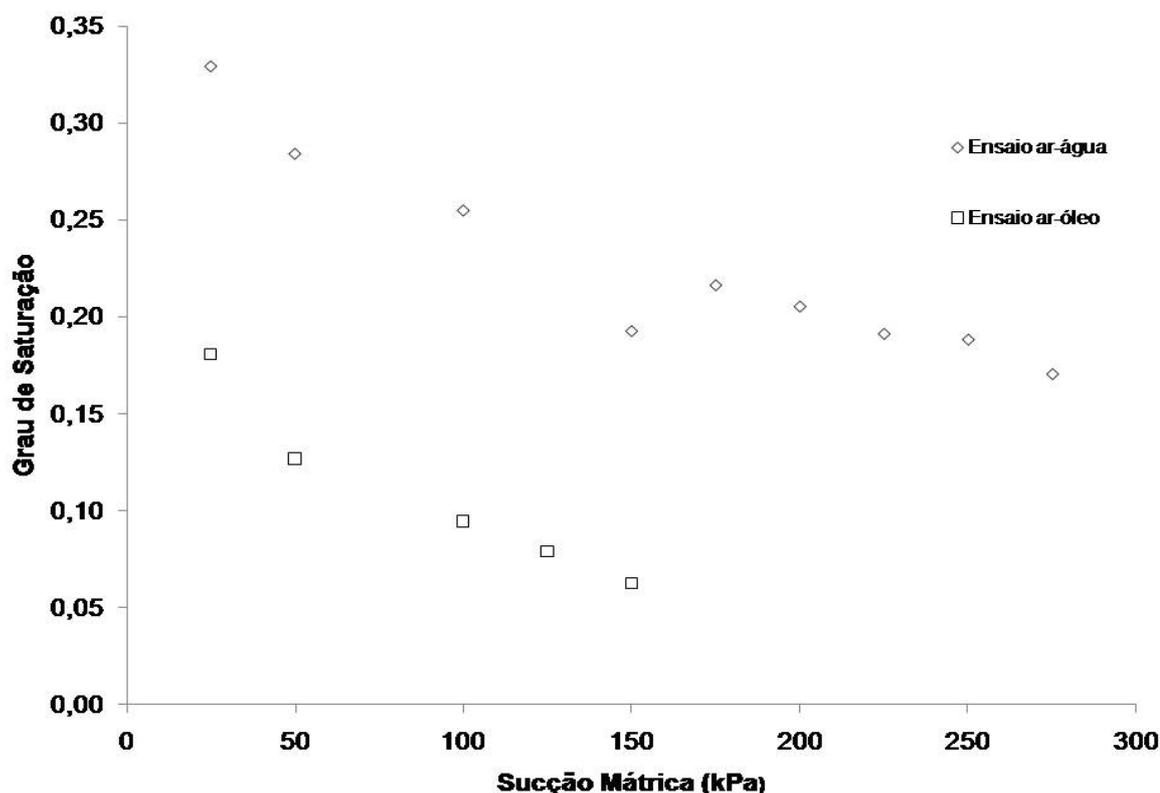


Figura 5.4: Curvas de retenção ar-água e ar-óleo para o solo estudado.

Com base no resultado do ensaio ar-óleo ilustrado na Figura 5.4 e assumindo que as amostras utilizadas nos ensaios ar-água e ar-óleo possuem a mesma estrutura dos poros, constata-se uma menor capacidade do solo em reter o óleo diesel em seus poros em relação à sua capacidade de retenção de água. Isto é, para mesmos valores de sucção, o grau de saturação de óleo é significativamente menor que o grau de saturação da água. Porém, tal fato somente pode ser comprovado com a realização de ensaios para diversos graus de saturação da água. Esta diferença nas curvas de retenção pode ser atribuída às mudanças na tensão interfacial, que para o sistema ar-água é exclusivamente σ_{aw} (tensão interfacial ar-água), alterando-se para σ_{ao} (tensão interfacial ar-óleo) e σ_{ow} (tensão interfacial óleo-água) nos ensaios conduzidos com óleo. Decorrentes destas modificações nas tensões interfaciais, também ocorrem variações no ângulo de contato. Adicionalmente a este fator, Alzoghbi-Massaad (2001) e Cui *et al.* (2003) afirmam que a quantidade de óleo retido é condicionada pelo volume inicial de

água presente nos poros, podendo esta ser considerada como pertencente à fase sólida do sistema. Todavia, independentemente da água ser neste caso o fluido molhante, não é possível afirmar, sem a realização de uma análise mais aprofundada, se realmente não há mobilidade da água a medida que o óleo entra nos espaço poroso.

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS

As principais conclusões obtidas no desenvolvimento desta dissertação são apresentadas no decorrer deste capítulo. Sugestões para pesquisas que possam vir a serem desenvolvidas futuramente também são apresentadas.

6.1 CONCLUSÕES

Baseado na teoria do *scaling*, da qual é possível determinar a curva de retenção de um sistema trifásico a partir de ensaios realizados em sistemas bifásicos, esta dissertação visou o desenvolvimento de um equipamento capaz de determinar a curva de retenção em sistemas bi e trifásicos. Primeiramente, de maneira a testar o funcionamento do edômetro com controle de sucção, foram realizados ensaios ar-água. Posterior ao tratamento químico dado à pedra porosa cerâmica para torná-la hidrofóbica, adaptou-se o edômetro em uma célula multifásica, a qual permite o controle independente da pressão do ar, do NAPL e da água. A partir deste novo equipamento, é possível realizar ensaio com o óleo diesel.

O solo estudado nesta dissertação foi uma mistura composta de 70% de um solo arenoso e 30% de um solo argilo-arenoso, ambos os solos com características bem conhecidas. Com base nos resultados obtidos dos ensaios preliminares, realizados para o sistema ar-água, obteve-se a curva característica desta mistura, a qual mostrou um comportamento intermediário em relação às curvas características dos materiais que a compõem. Devido ao pouco tempo disponível para a realização de ensaios com óleo diesel, foi realizado somente um ensaio ar-óleo. A partir da avaliação deste ensaio, notou-se a menor capacidade do solo em reter o óleo em seus poros. Isto ocorre devido à mudança na tensão superficial e ângulo de contato. Como os ensaios foram realizados para um sistema no qual não houvesse variações no volume de água presente na amostra, a quantidade de óleo que entra é limitada somente àqueles poros que possuem ar.

Durante a condução dos ensaios ar-água, optou-se por monitorar o tempo necessário para a equalização da sucção imposta à amostra de solo. Fundamentado nos resultados obtidos, sete dias mostrou-se suficiente para que houvesse a equalização da sucção. Assim sendo, adotou-se este período de equalização como padrão na continuação dos ensaios ar-água. Tendo em vista que o tempo para realizar o ensaio ar-óleo foi curto, estipulou-se que o período de sete dias para equalização da sucção foi suficiente durante a condução do ensaio. Para alguns valores de sucção este período mostrou-se satisfatório para equalização. O mesmo não ocorreu para a sucção de 25 kPa, sugerindo um período de tempo mais longo para a equalização.

De modo geral, a metodologia utilizada e o equipamento desenvolvido mostraram-se satisfatórios na determinação das curvas de retenção. Obviamente, algumas melhorias e modificações (descritas na próxima seção) deverão ser introduzidas para que haja o completo funcionamento do equipamento. Depois de finalizada, a célula multifásica contribuirá significativamente para nos estudos que envolvam contaminação dos solos por compostos orgânicos.

6.2 PERSPECTIVAS FUTUROS

De maneira a continuar o estudo desenvolvido, sugerem-se os seguintes tópicos complementares:

- a) realização de ensaios ar-óleo com o solo completamente seco bem como variando-se o volume inicial de água na amostra, verificando-se assim a sua influência no sistema;
- b) realização de ensaio óleo-água;
- c) realizar ensaios trifásicos de maneira a comprovar a validade da metodologia de *scaling* para solos nacionais;
- d) aquisição de uma pedra porosa com uma entrada de ar mais alta, possibilitando aplicação de sucções mais elevadas ao sistema;
- e) adaptação em uma versão multifásica da placa de pressão desenvolvida por Feuerharmel (2003), para aplicação de baixas sucções (menores que 25 kPa);

- f) realizar o estudo utilizando outros compostos orgânicos e analisando possíveis semelhanças e diferenças.

REFERÊNCIAS

ABRIOLA, L. M. Modeling Multiphase Migration of Organic Chemicals in Groundwater Systems – A Review and Assessment. **Environmental Health Perspectives**, v. 83, p. 117-143, 1989.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP). **Portaria n° 310**. Dezembro de 2001. 10p.

ALZOGHBI-MASSAAD, P. **Etude des Mecanismes de Retention et de Transfert des Polluants Non Miscibles dans lês Sols Fins Non Satures**. 188 f. Tese (Doutorado) - Centre D'enseignement et de Recherche en Mécanique Des Sols (CERMES), Ecole Nationale des Ponts et Chaussees, França, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Amostras de Solo – Preparação Para Ensaios de Compactação e Ensaios de Caracterização**. ABNT NBR 6457, Rio de Janeiro, 1986. 9 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Análise Granulométrica**. ABNT NBR 7181, Rio de Janeiro, 1984. 13 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Grãos de Solo que Passam na Peneira de 4,8mm – Determinação da Massa Específica**. ABNT NBR 6508, Rio de Janeiro, 1984. 8 p.

BEAR, J. **Dynamics of Fluids in Porous Media**. American Elsevier Publishing Company, Inc., Nova York, 1972. 764 p.

BEAR, J.; RYZHIK, V. On the Displacement of NAPL Lenses and Plumes in a Phreatic Aquifer. **Transport in Porous Media**, v. 33, p. 227 – 255, 1998.

BILLIOTE, J. Ecoulement Polyphasiques non Miscibles en Milieux Poreux. Approche Macroscopique. **Actes du Séminaire Descartes**, Polytechnicum de Marne-La-Vallée. p. 69-102, 1999.

BENTO, D. M. **Análise Química da Degradação dos Hidrocarbonetos de Óleo Diesel no Estuário da Lagoa dos Patos – Rio Grande/RS**. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica, Departamento de Geociências, Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande/RS, 2005.

BORGES, A. F. **Modelagem Numérica de Fluxo Bifásico e Transporte em Meio Poroso Com Transferência de Massa e Co-Solvência**. 203 f. Tese (Doutorado) - Departamento de

Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ, 2002.

BROOKS, R. H.; COREY, A. T. Hydraulic Properties of Porous Media. **Hydrology Paper 3**, Colorado State University, Fort Collins, 27 f., 1964.

BURDINE, N. T. Relative Permeability Calculations From Poro-Size Distribution. **Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng., Pet. Eng. Div.** v. 198, p. 71 – 77, 1941.

BUSBY, R. D.; LENHARD, R. J.; ROLSTON, D. E. An Investigation of Saturation-Capillary Pressure Relations in Two- and Three-Fluid Systems For Several NAPLs in Different Porous Media. **Ground Water**, v. 33, n. 4, p. 570-578, 1995.

COREY, A. T. **Mechanics of Immiscible Fluids in Porous Media**. 3. ed., Water Resources Publications, Colorado, 1994. 252 p.

COREY, A. T.; RATHJENS, C. H.; HENDERSON, J. H.; WYLLIE, M. R. J. Three-Phase Relative Permeability. **Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng., Pet. Eng. Div.** v. 207, p. 349 – 351, 1941.

CUI, Y. J.; DELAGE, P.; ALZOGHBI-MASSAAD, P. Retention and Transport of a Hydrocarbon in a Silt. **Géotechnique**, v. 53, n. 1, p. 83-91, 2003.

DAL FORNO, R. G. **Avaliação da Poluição do Solo Por Derivados de Petróleo e Sua Remediação**. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba/PR, 2006.

ECKBERG, D. K.; SUNADA, D. K. Nonsteady Three-Phase Immiscible Fluid Distribution in Porous Media. **Water Resources Research**, v. 20, n. 12, p. 1891 – 1892, 1984.

FAUST, C. R. Transport of Immiscible Fluids Within and Below the Unsaturated Zone: A Numerical Model. **Water Resources Research**, v. 21, n. 4, p. 587 – 596, 1985.

FERRAND, L. A.; MILLY, P. C. D.; PINDER, G. F. Dual-Gamma Attenuation for the Determination of Porous Medium Saturation with Respect to Three Fluids. **Water Resources Research**, v. 22, n. 12, p. 1657 – 1663, 1986.

FERRAND, L. A.; MILLY, P. C. D.; PINDER, G. F.; TURRIN, R. P. A. A Comparison of Capillary Pressure-Saturation Relations for Drainage in Two- and Three-Fluids Porous Media. **Adv. Water Resources**, v. 22, n. 12, p. 1657 – 1663, 1986.

FEUERHARMEL, C. **Aspectos do Comportamento Não Saturado de Dois Solos Coluvionares - Gasotudo Bolívia-Brasil**. 127 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil (PPGEC), Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2003.

FREDLUND, D. G.; RAHARDJO, H. **Soil Mechanics For Unsaturated Soils**. 1. ed., John Wiley & Sons, New York, 1993. 517 p.

GEE, G. W.; KINCAID, C. T.; LENHARD R. J.; SIMMONS, C. S. Recent Studies of Flow and Transport in The Vadose Zone. **Reviews of Geophysics**, Supplement, p. 227 – 239, 1991.

GEHLING, W. Y. Y. **Suelos Expansivos: Estúdio Experimental y Aplicacion de um Modelo Teorico**. 490 f. Tese (Doutorado) – Escola Técnica Superior D'enginyers de Camins, Canalys e Ports, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, 1994.

GUIMARÃES, C. H. D. **Avaliação de Risco Ambiental de Sítios Contaminados Por Hidrocarbonetos de Petróleo**. 315 f. Dissertação (Mestrado) - Coordenação Dos Programas De Pós-Graduação de Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro/RJ, 2003.

HASAN, S. E. **Geology and Hazardous Waste Management**. Prentice – Hall, Inc., New Jersey, 1996. 387 p.

HOSTFEE, C.; DANE, J. H.; HILL, W. E. Three-Fluid Retention in Porous Media Involving Water, PCE and Air. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 25, p. 235 – 247, 1997.

HULING, S. G.; WEAVER, J. W. Dense Nonaqueous Phase Liquids. **Ground Water Issue**. EPA/540/4-91-002, U.S.EPA, R.S. Kerr Environmental Research Laboratory, Ada, Oklahoma, 1991. 21 p.

KALUARACHCHI, J.; PARKER, J. C. Effects of Hysteresis on Water Flow in the Unsaturated Zone. **Water Resources Research**, v. 23, n. 10, p. 1967 – 1976, 1987.

KECHAVARZI, C.; SOGA, K.; ILLANGASEKARE, T. H. Two-Dimensional Laboratory Simulation of LNAPL Infiltration and Redistribution in the Vadose Zone. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 76, p. 211 – 233, 2005.

KELLER, A. A.; CHEN, M. Effect of Spreading Coefficient on Three-Phase Relative Permeability of Nonaqueous Phase Liquids. **Water Resources Research**, v. 39, n. 10, p. 1288 – xx, 2003.

KOOL, J. B.; PARKER, J. C. Development and Evaluation of Closed-Form Expressions For Hysteretic Soil Hydraulic Properties. **Water Resources Research**, v. 23, n. 10, p. 1967 – 1976, 1987.

LAND, C. S.; Calculation of Imbibition Relative Permeability for Two- and Three-Phase Flow From Rock Properties. **Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng., Pet. Eng. Div.** v. 243, p. 149 – 156, 1968.

LEFEBVRE, R. **Écoulement Multiphase en Milieux Poreux**. Notas de aula – Université du Québec, Institut National de la Recherche Scientifique, Eau, Terre et Environnement, Canadá, 2003.

LENHARD, R. J. Measurement and Modeling of Three-Phase Saturation-Pressure Hysteresis. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 9, n. 1, p. 243 – 269, 1992.

LENHARD, R. J.; KACIMOV, A. R.; TARTAKOVSKY, A. M.; ABDELRAHMAN, H. Modeling Residual NAPL in Water-Wet Porous Media. **Agricultural Science**, v. 7, n. 2, p. 1 – 7, 2002.

LENHARD, R. J.; OOSTROM, M. A Parametric Model for Predicting Relative Permeability-Saturation-Capillary Pressure Relationship of Oil-Water Systems in Porous Media with Mixed Wettability. **Transport in Porous Media**, v. 31, p. 109 – 131, 1998.

LENHARD, R. J.; OOSTROM, M.; DANE, J. H. A Constitutive Model For Ar-NAPL-Water Flow in the Vadose Zone Accounting for Immobile, Non-Occluded (Residual) NAPL in Strongly Water-Wet Porous Media. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 73, n. 1, p. 283 – 304, 2004.

LENHARD, R. J.; PARKER, J. C. Measurement and Prediction of Saturation-Pressure Relationship in Three-Phase Porous Media Systems. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 1, n. 1, p. 407 – 424, 1987a.

LENHARD, R. J.; PARKER, J. C. A Model For Hysteretic Constitutive Relations Governing Multiphase Flow. **Water Resources Research**, v. 23, n. 12, p. 2197 – 2206, 1987b.

LENHARD, R. J.; PARKER, J. C. Experimental Validation of the Theory of Extending Two-Phase Saturation-Pressure Relations to Three -Fluid Phase Systems for Monotonic Drainage Paths. **Water Resources Research**, v. 23, n. 1, p. 105 – 114, 1988.

LEVERETT, M. C. Capillary Behavior in Porous Solids. **Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng., Pet. Eng. Div.** v. 142, p. 152 – 169, 1941.

LEVERETT, M. C.; LEWIS, W. B. Steady Flow of Gas-Oil-Water Mixtures Through Unconsolidated Sands. **Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng., Pet. Eng. Div.** v. 142, p. 107 – 116, 1941.

MARCON, L. P. **Estudo Comparativo do Comportamento Mecânico de Duas Areias de Osório - RS**. 137 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPGEC), Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre/RS, 2003.

MARINHO, F. A. M. **Soil Suction Measurement in Soils and Porous Material**. Short Course on Unsaturated Soils. Geodenver 2000. ASCE, Denver, Colorado, 2000.

MARTÍNEZ, G. S. S. **Estudo do Comportamento Mecânico de Solos Lateríticos da Formação Barreiras**. 266 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil (PPGEC), Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre/RS, 2003.

MORROW, N. R.; HARRIS, C. C. Capillary Equilibrium in Porous Materials. **Soc. Pet. Eng. J.**, v. 5, n. 1, p. 15 – 24, 1965.

MUALEM, Y. A New Model for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Porous Media. **Water Resources Research**, v. 12, p. 513 – 522, 1976.

MINDRISZ, A. C. **Avaliação da Contaminação da Água Subterrânea de Poços Tubulares, por Combustíveis Fósseis, no Município de Santo André, São Paulo: Uma Contribuição à Gestão Ambiental**. 231 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada À Universidade de São Paulo (USP), São Paulo/SP, 2006.

NAKORNTHAP, K.; EVANS, R. D. Temperature-Dependent Relative Permeability and Its Effect on Oil Displacement by Thermal Methods. **Soc. Pet. Eng. J.**, v. 26 p. 230 – 242, 1986.

NEWELL, C. J.; ACREE, S. D.; ROSS R. R.; HULING S. G. (1995). Light nonaqueous phase liquids. **Ground Water Issue**, EPA/540/S-95/500, U.S.EPA, R.S. Kerr Environmental Research Laboratory, Ada, Oklahoma, 1995. 28 p.

OOSTROM, M.; LENHARD, R. J. Carbon Tetrachloride Flow Behavior in Unsaturated Hanford Caliche Material: An Investigation of Residual Nonaqueous Phase Liquids. **Vadose Zone Journal**, v. 2, p. 25 – 33, 2003.

OOSTROM, M.; WHITE, M. D.; LENHARD, R. J.; VAN GEEL, P. J.; WIETSMA, T. W. A Comparison of Models Describing Residual NAPL Formation in the Vadose Zone. **Vadose Zone Journal**, v. 4, p. 163 – 174, 2005.

PARKER, J. C.; LENHARD, R. J. A Model for Hysteretic Constitutive Relations Governing Multiphase Flow 1. Saturation-Pressure Relations. **Water Resources Research**, v. 23, n. 12, p. 2187 – 2196, 1987.

PARKER, J. C.; LENHARD, R. J.; KUPPUSAMY, T. A Parametric Model for Constitutive Properties Governing Multiphase Flow in Porous Media. **Water Resources Research**, v. 23, n. 4, p. 618 – 624, 1987.

PETROBRÁS (Brasil). **Produtos: Óleo Diesel**. Disponível em: <<http://www2.petrobras.com.br/espacoconhecer/Produtos/diesel.asp>>. Acesso em: 25 mar. 2007.

PETROBRÁS DISTRIBUIDORA S.A. (Brasil). **Segmentos de atuação: Grandes consumidores**. Disponível em: <<http://www.br.com.br/portalbr/calandra.nsf#http://www.br.com.br/portalbr/calandra.nsf/0/7>>

A2FB4F682143AB203256DAD004D0E4F?OpenDocument&SGrandes+Consumidores>.
Acesso em: 25 mar. 2007.

PINDER, G. F.; ABRIOLA, L. M. On the Simulation of Nonaqueous Phase Organic Compounds in the Subsurface. **Water Resources Research**, v. 22, n. 9, p. 109s – 119s, 1986.

ROY, S. D. **Development and Incorporation of a NAPL Residual Into the Lenhard-Parker Pressure-Saturation Hysteretic Model**. 133 f. Tese (Doutorado) – Department of Civil and Environmental Engineering, Carleton University, Canadá, 1999.

SHARMA, R. S.; MOHAMED, M. H. A. Patterns and Mechanisms of Migration of Light Non-Aqueous Phase Liquid in an Unsaturated Sand. **Geotechnique**, v. 53, n. 2, p. 225 – 239, 2003.

SILVA, A. B. L. **Investigação Geoambiental de uma Área Contaminada por Resíduos Industriais**. 142 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil (PPGEC), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre/RS, 2005.

SNELL, R. W. Three-Phase Relative Permeability in an Unconsolidated Sand. **Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng., Pet. Eng. Div.** v. 84, p. 80 – 88, 1962.

STEFFY, D. A.; BARRY, D. A.; JOHNSTON, C. D. Influence of Antecedent Moisture Content on Residual LNAPL Saturation. **Journal of Soil Contamination**, v. 6, n. 2, p. 113 – 147, 1997.

STONE, H. L. Probability Model for Estimating Three-Phase Relative Permeability. **Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng., Pet. Eng. Div.** v. 249, p. 214 – 218, 1970.

STONE, H. L. Estimation of Three-Phase Relative Permeability and Residual Oil Data. **J. Can. Pet. Technol.** v. 12, p. 53 – 61, 1973.

UNITED CHEMICAL TECHNOLOGIES (UCT). **Material Safety Data Sheet**. Disponível em: < <http://www.unitedchem.com/ns/ViewPDF.cfm>>. Acesso em: 25 fev. 2007a.

UNITED CHEMICAL TECHNOLOGIES (UCT). **Wide Variety of Specialized Synthetic Applications**. Disponível em: < http://www.unitedchem.com/PDF/Specialized_Synthetic.pdf>. Acesso em: 25 fev. 2007b.

VAN DIJKE, M. I. J.; MACDOUGALL, S. R.; SORBIE, K. S. Three-Phase Capillary Pressure and Relative Permeability Relationships in Mixed-Wet Systems. **Transport in Porous Media**, v. 44, n. 1, p. 1 – 32, 2001.

VAN GEEL, P. J.; ROY, S. D. A Proposed Model to Include a Residual NAPL Saturation in a Hysteretic Capillary Pressure-Saturation Relationship. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 58, p. 79 – 110, 2002.

VAN GENUCHTEN, M. T. (1980). A Closed-Form Equation For Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 44, p. 892 – 898, 1980.

WILSON, J. L.; CONARD, S. H.; MASON, W. R.; PEPLINSKI, W.; HAGAN, W. (1990). Laboratory investigation of residual liquid organics from spills, leaks, and disposal of hazardous waste in groundwater. **Department of Geoscience & Geophysical Research Center** EPA/600/6-90/004, U.S.EPA, R.S. Kerr Environmental Research Laboratory, Ada, Oklahoma, 1990, 267 p.

WIPFLER, E. L.; VAN DER ZEE, S. E. A. T. M. A Set of Constitutive Relationship Accounting for Residual NAPL in the Unsaturated Zone. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 50, p. 53 – 77, 2001.