

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**Caracterização do transporte difusivo de compostos orgânicos voláteis
associados à contaminação por hidrocarbonetos derivados de petróleo em meio
não saturado**

ALEXANDRE MAGNO DE SOUSA MAXIMIANO

Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Recursos Minerais e
Hidrogeologia para obtenção do título de
Doutor em Ciências

Área de concentração: HIDROGEOLOGIA
E MEIO AMBIENTE

Orientador: Prof. Dr. Fernando Antônio
Medeiros Marinho

SÃO PAULO

2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

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

Maximiano, Alexandre Magno de Sousa

Caracterização do transporte difusivo de compostos orgânicos voláteis associados à contaminação por hidrocarbonetos derivados de petróleo em meio não saturado – São Paulo, 2020.

Xii, 234 fls.: il 29,7 cm

=

Tese (Doutorado) : IGc/USP – Hidrogeologia e Meio Ambiente

Orient. : Marinho, Fernando Antônio Medeiros

1. Contaminação; 2. Áreas Contaminadas; 3. Intrusão de Vapores; 4. Transporte de Contaminantes; 5. Transporte de Vapores; 6. Zona não Saturada; 7 Compostos orgânicos Voláteis; 8. Hidrocarbonetos Derivados de Petróleo; 9. Compostos Orgânicos Voláteis; 10. Coeficiente de Difusão Efetiva; 11. Equação de Stefan-Maxwell

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**Caracterização do transporte difusivo de compostos orgânicos
voláteis associados à contaminação por hidrocarbonetos derivados
de petróleo em meio não saturado**

ALEXANDRE MAGNO DE SOUSA MAXIMIANO

Orientador: Prof. Dr. Fernando Antônio Medeiros Marinho

Tese de Doutorado

Nº 615

COMISSÃO JULGADORA

Dr. Fernando Antônio Medeiros Marinho

Dr. Rodrigo César de Araújo Cunha

Dr. José Fernando Thomé Jucá

Dr. Reginaldo Antonio Bertolo

Dr. Heraldo Luiz Giacheti

SÃO PAULO
2020

AGRADECIMENTOS

A DEUS, Grande Arquiteto do Universo (G:A:D:U:), por me mostrar o caminho da resiliência, e por ter me dado saúde e paz para cumprir o desafio que a mim foi confiado.

Agradeço especialmente ao Prof. Fernando Antônio Medeiros Marinho pela amizade, confiança e orientação dedicada e incansável. Obrigado!

Agradeço ao meu amigo Rodrigo Cesar de Araújo Cunha por ter sido, durante toda minha vida profissional um porto seguro, um fiel amigo e uma fonte de inspiração, inclusive sendo mentor do presente trabalho.

Agradeço ao meu amigo Leonardo Báfica que não poupou esforços para me auxiliar desenvolvendo os sensores de medição dos vapores de COV e estando ao meu lado neste empreitada.

Agradeço à Bruna Pioli, Igor Hirayama, Paulo Koki, Guilherme Tavares, Felipe Jesus e Jonas Oliveira... todos meus fieis escudeiros ao longo dos trabalhos de campo, bancada e desenvolvimento do presente trabalho. Saibam que sem vocês eu não teria conseguido.

Agradeço ao SINDICOM, RAIZEN Combustíveis e Ipiranga Produtos de Petróleo pelo apoio financeiro.

Agradeço ao Antônio e Val por terem me auxiliado ao longo dos trabalhos de bancada desenvolvidos no Laboratório de Mecânica de Solo (LMS). Ressalto a disponibilidade e as portas abertas a mim pelo Departamento de Engenharia de Estruturas e Geotécnica da Escola Politécnica e do Instituto de Geociências de Universidade de São Paulo, como também ao suporte da CAPES e CNPQ para o desenvolvimento deste trabalho.

E, acima de tudo agradeço a minha filha Mariana Maximiano por existir e ser a fonte de motivação para toda a minha vida.

Alexandre Maximiano

RESUMO

O presente trabalho teve como principal objetivo o desenvolvimento de metodologia que possibilite o monitoramento em tempo real do transporte de concentrações de compostos orgânicos voláteis (COV) em fase vapor na zona não saturada, determinar a variação da capacidade de campo e da franja capilar em função da presença de contaminantes derivados de petróleo em fase livre, determinar coeficientes de difusão efetiva (D_{eff}) de vapores de COV, bem como determinar a influência do grau de saturação do solo nos D_{eff} .

Para tanto, foram desenvolvidos novos equipamentos e metodologias associadas a ensaios de laboratório de tal forma que fosse possível se qualificar o fluxo difusivo e quantificar o Coeficiente de Difusão Efetiva (D_{eff}) para dois diferentes tipos de materiais mais argilosos e materiais menos argilosos, representados pelos latossolos LE e LV, respectivamente. Também foram montados equipamentos para avaliar a curva de retenção destes materiais. Estes materiais foram submetidos a duas saturações e três tipos de contaminantes orgânicos.

Para o dimensionamento e montagem das colulas de retenção e difusão foram realizados ensaios de bancada em laboratório para determinação de espaços vazios, análise granulométrica, limite de liquidez e de plasticidade, densidade de grãos, densidade natural e ensaios de compactação em amostras deformadas dos dois materiais estudados.

Os resultados obtidos nos ensaios de coluna de retenção indicaram que o material mais argiloso (latossolo LE) possui capacidade de campo maior quando comparada com a obtida para o material menos argiloso (latossolo LV) para todos os fluidos utilizados nos ensaios. O ensaio com água no material mais argiloso apresentou a maior elevação de franja capilar quando comparado com álcool puro, mistura de gasolina e álcool e gasolina pura. A mesma tendência foi observada para o material menos argiloso.

Considerando os resultados dos ensaios na coluna de difusão, observou-se que o processo de migração do vapor ocorreu com velocidade maior para o material menos argiloso quando comparado com o material mais argiloso, a qual tende a diminuir em função do aumento da concentração de COV independente da mistura contaminante e da saturação. Os resultados obtidos para o D_{eff} para benzeno, apresentam-se em concordância com outros estudos da literatura.

Palavras-chave: compostos orgânicos voláteis; hidrocarbonetos derivados de petróleo; coeficiente de difusão efetiva; difusão; advecção; ensaios de bancada; contaminação; zona não saturada; benzeno; tolueno; curva de retenção.

ABSTRACT

The present work had as main objective the development of a methodology that allows the real time monitoring of volatile organic compounds (VOC) transportation as vapor phase in the unsaturated zone, aiming to determine the variation of field capacity and capillary fringe as a function of the presence of petroleum contaminants in free phase, the effective diffusion coefficients (D_{eff}) of VOC vapors, as well as the influence of the soil saturation degree on the D_{eff} .

Thereby, new equipment and methodologies associated with laboratory tests were developed in such a way that it was possible to qualify the diffusive flow and quantify the Effective Diffusion Coefficient (D_{eff}) for two different types of more clayey and less clayey materials, represented by the latosol LE and LV, respectively. Equipment was also installed to evaluate the retention curve of these materials. These materials were subjected to two saturations and three types of organic contaminants.

For the sizing and assembly of the retention and diffusion cells, bench tests were performed in the laboratory for determination of empty spaces, particle size analysis, liquidity and plasticity limits, bulk density, natural density and compression tests on deformed samples of the two materials studied.

The results of the retention column assays indicated that the most clayey material (LE latosol) has larger field capacity compared to that obtained for the less clayey material (LV latosol) for all fluids used in the tests. The water test in the most clayey material (LE latosol) showed the highest increase in capillary bangs when compared to pure alcohol, gasoline-alcohol mixture and pure gasoline. The same trend was observed for the less clayey material (LV latosol).

Considering the results of the diffusion column tests, it is remarkable that the vapor migration process occurred with higher velocity for the less clayey material (LV latosol) when compared to the most clayey material (LE latosol), which tends to decrease due to the VOC concentration growth, regardless of contaminant mixture and saturation. The results obtained for benzene D_{eff} are in agreement with other published studies.

Keywords:

volatile organic compounds; petroleum hydrocarbons; effective diffusion coefficient; diffusion; advection; bench tests; contamination; unsaturated zone; benzene; toluene; etilbenzene; xylenes; retention curve.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	JUSTIFICATIVAS	20
3	OBJETIVOS	22
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
4.1	ZONA NÃO SATURADA	25
4.2	COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS DERIVADOS DE PETRÓLEO	38
4.2.1	COMPOSIÇÃO	39
4.2.2	COMPORTAMENTO MULTIFÁSICO NA ZONA NÃO SATURADA	42
4.2.3	CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS	48
4.3	VAPORES NA ZONA NÃO SATURADA	55
4.3.1	PROCESSOS DE ADVECÇÃO E DIFUSÃO	58
4.3.2	MODELAMENTO MATEMÁTICO DE TRANSPORTE DE VAPORES	72
4.3.2.1	Difusão de Stefan-Maxwell	74
4.3.2.2	Difusão de Knudsen	75
4.3.2.3	Fluxo Controlado por Densidade	77
4.4	LATOSSOLOS	80
5	MATERIAIS E MÉTODOS	85
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS NOS ENSAIOS DE BANCADA	85
5.1.1	AREIA NORMAL IPT	85
5.1.2	LATOSSOLO	86
5.1.2.1	Aquisição de Amostras em Campo	86
5.1.3	ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DA AREIA NORMAL IPT E DOS LATOSSOLOS	89
5.1.3.1	Determinação de índice de vazios máximos e mínimos	90
5.1.3.2	Análise granulométrica	90
5.1.3.3	Limites de liquidez e plasticidade	92
5.1.3.4	Ensaio de compactação de solo	94
5.1.3.5	Densidade Natural	96
5.1.3.6	Densidade de Grãos	97
5.1.4	CARACTERIZAÇÃO DA GASOLINA E DO ÁLCOOL	99
5.2	ENSAIOS DE RETENÇÃO EM COLUNA	100
5.3	ENSAIOS COM COLUNAS DE DIFUSÃO	103

5.3.1	MONTAGEM DA COLUNA DA DIFUSÃO PARA AREIA NORMAL IPT	107
5.3.2	MONTAGEM DA COLUNA DE DIFUSÃO PARA LATOSSOLOS	110
5.3.3	EXECUÇÃO DOS ENSAIOS DE DIFUSÃO PARA AREIA NORMAL IPT E LATOSSOLOS	112
5.3.3.1	Ensaio de Difusão para Medições de Vapores Totais de COV	112
5.3.3.1.1	Sensores de Medição de COV on-line	113
5.3.3.2	Ensaio de Difusão para Análise Química de Vapores de COV	117
6	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	121
6.1	CURVAS DE RETENÇÃO	122
6.2	DIFUSÃO DE VAPORES DE COV EM MEIO NÃO SATURADO	134
6.2.1	ENSAIOS DE MONITORAMENTO DE COV AO LONGO DA COLUNA DE DIFUSÃO	135
6.2.2	ENSAIOS PARA ANÁLISE QUÍMICA DE BTEX AO LONGO DA COLUNA DE DIFUSÃO	148
7	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	166
8	BIBLIOGRAFIA	172

TABELAS

TABELA 4.1-1 – Características dos solos estudados por Soto e Kiang (2013)	33
TABELA 4.2-1 – Tipos de hidrocarbonetos e heteroátomos presentes no petróleo (retirado de Speight, 2006)	40
TABELA 4.2-2 – Intervalo de concentração de compostos BTEX-N e frações alifáticas e aromáticas presentes na gasolina e no diesel. Retirado de Brewer et al. (2013) e ITRC (2014).....	41
TABELA 4.2-3 – Composição química de uma gasolina padrão (DOBLE et al., 2003).....	41
TABELA 4.2-3 – Propriedades físico-químicas dos principais COV de hidrocarbonetos derivados de petróleo (US.EPA, 1995; ITRC, 2009; THIBODEAUX e MACKAY, 2011).....	43
TABELA 4.2-4 – Propriedades físicas dos solos utilizados no experimento desenvolvido por Nouri et al. (2014)	47
TABELA 4.2-5 – Valores da massa molar e massa específica de compostos encontrados em combustíveis derivados de petróleo, modificado de US. EPA, 2017	49
TABELA 4.2-6 – Valores da pressão de vapor para alguns compostos encontrados em combustíveis derivados de petróleo. Modificado de US. EPA, 2017	50
TABELA 4.2-7 – Valores de solubilidade em água para alguns compostos encontrados em combustíveis derivados de petróleo. Modificado de US. EPA, 1995; US. EPA, 2017	52
TABELA 4.2-8 – Valores dos coeficientes de difusão em ar e água para alguns compostos encontrados em combustíveis derivados de petróleo. Modificado de US. EPA, 2017	53
TABELA 4.2-9 – Valores da constante de Henry (adimensional) para alguns compostos encontrados em combustíveis derivados de petróleo. Modificado de US. EPA, 2017	54
TABELA 4.2-10 – Valores de solubilidade em água para alguns compostos encontrados em combustíveis derivados de petróleo. Modificado de US. EPA, 2017	55
TABELA 4.3-1 – Apresenta os parâmetros de Klinkenberg (b), permeabilidade de gás (Bke) e coeficiente de Knudsen (Dk) para diferentes saturações (REINECKE e SLEEP, 2002)	61
TABELA 4.3-2 – Consolidação dos resultados de coeficientes de difusão dos autores estudados	72
TABELA 4.3-3 – Consolidação dos modelos matemáticos utilizados para o cálculo dos coeficientes de difusão dos autores estudados	80
TABELA 4.4-1 Características químicas e físicas de horizonte B de latossolo vermelho escuro de diferentes regiões do Brasil (Fonte: KER, 1995).....	83
TABELA 4.4-2 Características químicas e físicas do latossolo vermelho amarelo de diferentes regiões do Brasil	84
TABELA 5.1-2 – Resultados do ensaio de densidade grãos (g/cm^3).....	98
TABELA 5.2-1 Identificação das colunas montadas para avaliação da capacidade de campo e definição das curvas de retenção dos solos avaliados	101
TABELA 5.3-1 – Identificação das células de difusão montadas para avaliação do comportamento do COV na areia IPT e nos latossolos avaliados em diferentes graus de saturação	104

TABELA 5.3-2 - Umidades para cada grau de saturação utilizado nos ensaios de difusão para areia normal IPT	108
TABELA 5.3-3 - Umidades para cada grau de saturação utilizado nos ensaios de difusão para os latossolos vermelho escuro (LE) e vermelho-amarelo (LV)	111
TABELA 6-1 – Resumo dos resultados dos ensaios geotécnicos para os latossolos LE e LV	121
TABELA 6.1-1 – Dados para calibração das curvas de retenção para o latossolo vermelho escuro	122
TABELA 6.1-2 – Dados para calibração das curvas de retenção para o latossolo vermelho-amarelo....	123
TABELA 6.2-1 – Resultados dos ensaios de difusão de COV com a coluna de difusão.....	139
TABELA 6.3-1 – Resultados dos ensaios de difusão de COV com a coluna de difusão.....	149
TABELA 6.3-2 – Coeficientes de difusão efetiva calculados pela equação de Stefan-Maxwell	163

FIGURAS

FIGURA 4-1 – Modelo Conceitual de Contaminação em Subsuperfície (desenvolvido pelo autor)	23
FIGURA 4.1-1 – Possíveis situações que um solo não saturado pode apresentar (WANDERLEY, 2000)	27
FIGURA 4.1-2 – Curva de Retenção para um solo genérico (FREDLUND e XING, 1994)	29
Figura 4.1-3 – Perfil do solo e comportamento da pressão da água (LU & LIKOS, 2004a)	30
FIGURA 4.1-4 – Curvas de Retenção ajustadas pelos modelos unimodal de van Genuchten(1980) e bimodal de Durner (1994) Retirado de Soto e Kiang, 2013	34
FIGURA 4.1-5 – Sucção (expressa em centímetros de água – pF) versus permeabilidade relativa para os solos das cidades de: (a) Rio Claro-SP; (b) Itirapina-SP, (c) Lins-SP; (d) Londrina-PR; (e / f) São Carlos-SP. Retirado de Soto e Kiang (2013)	35
FIGURA 4.1-6 – (a) Condições de equilíbrio hidrostático entre fluidos em poço de monitoramento; (b) saturação efetiva para água e LNAPL em sistema unimodal; e (c) saturação efetiva para água e LNAPL em sistema multimodal. Retirado de Soto e Chang (2015)	36
FIGURA 4.1-7 – Curvas de pressão capilar com ajuste uni-, bi- e trimodal para: (a) experimento com lama arenosa; e (b) argila siltosa. Retirado de Soto e Chang (2015)	37
FIGURA 4.1-8 – Perfil de saturação considerando: (a) Distribuição unimodal dos poros; e (b) Distribuição trimodal dos poros. Retirado de Soto e Chang (2015)	37
FIGURA 4.2-1 – Três condições de equilíbrio de LNAPL no meio físico subterrâneo (ITRC, 2009)	43
FIGURA 4.2-5 – Aparato para teste multifásico em colunas, retirado de Kamon et al. (2003)	46
FIGURA 4.2-6 – Curvas saturação x pressão capilar, retirado de Kamon et al. (2003)	46
FIGURA 4.2-7 - Curvas obtidas pelos métodos de (a) van Genuchten (1980); e (b) Brooks-Corey (1964)	46
FIGURA 4.2-8 - Curvas obtidas pelos métodos de Brooks-Corey (1964), Campbell (1974) e van Genuchten (1980)	48
FIGURA 4.3-1 – Comparação de fluxos advectivo e difusivo ao longo de um determinado período de monitoramento em campo de uma área contaminada por tricloroeteno (modificado de Choi et al., 2002)	60
FIGURA 4.3-2 – Aparato de bancada para medição de coeficiente de difusão (modificado de Reinecke e Sleep, 2002)	61
FIGURA 4.3-3 – Correlação entre os coeficientes de difusão analíticos com os graus de saturação, porosidade e modelos (M-Q e M-S) (AACHIB, 2002)	62
FIGURA 4.3-4 – Correlação dos coeficientes de difusão efetiva obtidos numericamente com os experimentais. Notar a boa correlação conforme a menor saturação em água (AACHIB, 2002)	63
FIGURA 4.3-5 – Diagrama esquemático da célula de fluxo utilizada para medição de concentrações de oxigênio, adaptado de Aachib, 2002	63
FIGURA 4.3-6 – Diagrama esquemático do experimento utilizado para medição do coeficiente de difusão efetiva, adaptado de Johnson e Perrott (1991)	64

FIGURA 4.3-7 – Esquema das técnicas experimentais em estado estacionário e não estacionário para medir o coeficiente de difusão efetivo (modificado de Batterman et al., 1996).....	67
FIGURA 4.3-8 – Comparação entre os coeficientes de difusão efetiva obtidos pelos métodos propostos e também pelos métodos M-Q e P (BATTERMAN et al., 1996).....	67
FIGURA 4.3-9 – Diagrama esquemático da técnica de bancada para medição do coeficiente de difusão de efetiva (adaptado de Bartelt-Hunt e Smith, 2002).....	68
FIGURA 4.3-10 – Diagrama esquemático da coluna de difusão montada. Cotel et al. (2011).....	70
FIGURA 4.3-11 – Resultados do estudo desenvolvido por Ignatius (1999).....	71
FIGURA 4.3-12 – Resultados das simulações de fluxo difusivo e advectivo controlado por pressão para tricloroeteno (modificado de Choi e Smith, 2005).....	74
FIGURA 4.4-1 – Distribuição esquemática das áreas de ocorrência de latossolos no Brasil (KER, 1997).....	81
FIGURA 5.1-2 – Localização geográfica da aquisição de amostras de latossolo vermelho escuro	87
FIGURA 5.1-3 – Localização geográfica da aquisição de amostras de latossolo vermelho-amarelo.....	88
FIGURA 5.1-4 – Sequência de bancada dos ensaios de granulometria.....	91
Figura 5.1-5 – Curvas granulométricas para o latossolo vermelho escuro (LE) e latossolo vermelho-amarelo (LV).....	92
FIGURA 5.1-6 – Sequência de bancada dos ensaios de limites de liquidez e plasticidade	93
FIGURA 5.1-7 – Carta de plasticidade de Casagrande do latossolo LE classificado como CL; e latossolo LV classificado como ML ou OL.....	94
FIGURA 5.1-8 – Sequência de bancada dos ensaios de compactação de solo.....	95
FIGURA 5.1-9 – Curva de compactação para o latossolo vermelho escuro (LE) e vermelho-amarelo (LV).....	96
FIGURA 5.1-10 – Sequência de bancada dos ensaios de densidade natural.	97
Figura 5.1-11 – Sequência de bancada dos ensaios de densidade de grãos	98
FIGURA 5.1-12 – Pesagem da amostra composta do álcool anidro (A) e da gasolina pura (B)	99
FIGURA 5.1-13 – Resultados analíticos de compostos orgânicos voláteis (COV) da gasolina utilizada nos experimentos de bancada	100
FIGURA 5.2-1 – Esquema das fases de montagem das colunas dos ensaios em coluna para curva de retenção	102
FIGURA 5.3-1 – Desenho esquemático da coluna de difusão.....	105
FIGURA 5.3-2 – Detalhes da coluna de difusão	106
FIGURA 5.3-3 – Sequência de preparação da areia normal IPT para montagem da coluna de difusão	109
FIGURA 5.3-4 – Coluna de difusão de vapores montada com os sensores de medição de COV	113

FIGURA 5.3-5 – Curvas tempo por concentração de COV geradas com PID e com sensor em tempo real	114
FIGURA 5.3-6 – Sensor TGS 2620 utilizado para a montagem do equipamento de monitoramento (modificado de Figaro, 2019).	116
FIGURA 5.3-7 – Equipamento para medição de COV desenvolvido para o projeto	117
FIGURA 5.3-5 – Sequência de aquisição de amostras de vapores de COV para análises químicas	118
FIGURA 5.3-6 – Cromatógrafo a Gás (CG) com detector de Ionização de Chama (FID) e detalhamento da evacuação dos vials	119
FIGURA 6.1-1 – Curvas de retenção ajustadas para latossolo vermelho escuro (LE)	124
FIGURA 6.1-2 – Curvas de retenção ajustadas para latossolo vermelho-amarelo (LV)	125
FIGURA 6.1-3 – Relação entre capacidade de campo e mistura contaminante (latossolo vermelho escuro)	126
FIGURA 6.1-4 – Relação entre capacidade de campo e mistura contaminante (latossolo vermelho-amarelo)	127
FIGURA 6.1-5 – Relação entre capacidade de campo e percentual de argila (<2 µm)	128
FIGURA 6.1-6 – Curvas de retenção agrupadas por mistura utilizada nos ensaios de retenção em coluna	130
FIGURA 6.1-7 – Relação entre franja capilar e mistura contaminante (latossolo vermelho escuro)	131
FIGURA 6.1-8 – Relação entre franja capilar e mistura contaminante (latossolo vermelho-amarelo)	132
FIGURA 6.1-9 – Relação entre franja capilar e percentual de argila (< 2 mm)	133
FIGURA 6.2-1 – Resultados do ensaio de difusão com latossolo LE - gasolina pura com saturação natural	137
FIGURA 6.2-2 – Gráficos de velocidade por saturação para 50, 100, 200, 300 e 400 ppm	140
FIGURA 6.2-3 – Resultados do ensaio de difusão com latossolo LE - gasolina pura com saturação natural	142
FIGURA 6.2-4 – Resultados do ensaio de difusão com latossolo LE - gasolina pura com saturação controlada	142
FIGURA 6.2-5 – Resultados do ensaio de difusão com latossolo LE - gasolina e álcool com saturações naturais	143
FIGURA 6.2-6 – Resultados do ensaio de difusão com latossolo LE - gasolina e álcool com saturações controladas	143
FIGURA 6.2-7 – Resultados do ensaio de difusão com latossolo LV - gasolina pura com saturação natural	145
FIGURA 6.2-8 – Resultados do ensaio de difusão com latossolo LV - gasolina pura com saturação controlada	145
FIGURA 6.2-9 – Resultados do ensaio de difusão com latossolo LV - gasolina e álcool com saturações naturais	146

FIGURA 6.2-10 – Resultados do ensaio de difusão com latossolo LV - gasolina e álcool com saturações controladas	146
FIGURA 6.3-1 – Resultados analíticos laboratoriais do ensaio com latossolo LE - gasolina pura com saturação natural.....	152
FIGURA 6.3-2 – Resultados analíticos laboratoriais do ensaio com latossolo LE - gasolina pura com saturação controlada	153
FIGURA 6.3-3 – Resultados analíticos laboratoriais do ensaio com latossolo LE - gasolina e álcool com saturações naturais	155
FIGURA 6.3-4 – Resultados analíticos laboratoriais do ensaio com latossolo LE - gasolina e álcool com saturações controladas	156
FIGURA 6.3-5 – Resultados analíticos laboratoriais do ensaio com latossolo LV - gasolina pura com saturação natural.....	157
FIGURA 6.3-6 – Resultados analíticos laboratoriais do ensaio com latossolo LV - gasolina pura com saturação controlada	158
FIGURA 6.3-7 – Resultados analíticos laboratoriais do ensaio com latossolo LV - gasolina e álcool com saturações naturais	160
FIGURA 6.3-8 – Resultados analíticos laboratoriais do ensaio com latossolo LV - gasolina e álcool com saturação controlada	161
FIGURA 6.3-9 – comparação dos resultados de D_{eff} para diferentes autores considerando a variação das condições de saturação para diferentes compostos	164
FIGURA 6.3-10 – comparação dos resultados de D_{eff} normalizados para D_o para diferentes compostos	165

ANEXOS

ANEXO 1 – Ensaio para Caracterização Geotécnica dos Latossolos Estudados

ANEXO 2 – Ensaio em Colunas de Difusão Latossolo Vermelho Escuro

ANEXO 3 – Ensaio em Colunas de Difusão Latossolo Vermelho-Amarelo

1 INTRODUÇÃO

O homem vem assumindo, nas últimas duas décadas, nova postura associada a sua mudança de percepção quanto à qualidade ambiental de seu *habitat*, que denota maior objetividade nas ações para conservá-lo, contribuindo na mudança e adaptação de processos produtivos e no estabelecimento de novas estratégias para gerenciamento ambiental de áreas contaminadas¹ (AC). Atualmente, esta mudança de percepção promove o desenvolvimento de novas estratégias técnicas para contínua ocupação e reocupação de áreas contaminadas, visando a minimização do risco que estas áreas podem gerar à saúde humana e ao meio ambiente.

De acordo com o documento *Progress in the Management of Contaminated Sites in Europe* elaborado pelo *Joint Research Centre Institute for Environment and Sustainability*, atualmente na Europa existem 1.170.000 áreas potencialmente contaminadas que, de acordo com o relatório, corresponde a aproximadamente 45% do total estimado.

Nos Estados Unidos da América (EUA) a *Environmental Protection Agency* (US.EPA) estima em seu site de internet (<https://www.epa.gov/brownfields/overview-epas-brownfields-program>) que o número de áreas contaminadas é de aproximadamente 450.000.

O Canadá também possui um programa de gerenciamento de áreas contaminadas que, até o momento, identificou 22.311 áreas, sendo 3.920 suspeitas, 6.459 em processo de remediação e 11.932 já remediadas e reabilitadas.

No Brasil, a identificação, investigação e reabilitação de áreas contaminadas começou a ter importância técnica e científica em meados dos anos 1990, impulsionada pelas ações pioneiras da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) e do Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas (CEPAS) ligado ao Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo – USP (IGc-USP) (Maximiano et al., 2013).

¹ Área Contaminada: área, região ou local onde há comprovadamente contaminação do solo e da água subterrânea, sendo esta contaminação causada pela introdução no meio físico de substâncias ou resíduos depositados, enterrados ou infiltrados (CETESB, 2017).

No Estado de São Paulo, a CETESB, em 2002, divulgou a primeira versão do seu cadastro de áreas contaminadas, reconhecendo publicamente a existência de 255. A última atualização, ocorrida em dezembro de 2018, registrou 6.110 áreas contaminadas e reabilitadas no Estado. Dessas áreas, 4.384 (72%) são Postos de Serviço, sendo os solventes aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) 29% das ocorrências e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) 18% - ambos derivados do refino de hidrocarbonetos de petróleo -, os principais grupos de contaminantes encontrados. Também possuem destaque neste cadastro os solventes halogenados, com 4% das ocorrências (CETESB, 2016)

Outros Estados, como Minas Gerais, com 662 áreas cadastradas até janeiro de 2018; e Rio de Janeiro, com 328 áreas cadastradas até 2015, também mantêm bancos de áreas identificadas como contaminadas ou reabilitadas para uso específico (FEAM, 2018; INEA, 2016). Das 662 áreas contaminadas em Minas Gerais, 69,3% (459 áreas) estão associadas à contaminação por solventes aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs).

Os hidrocarbonetos derivados de petróleo (HDP) e os solventes hidrocarbonetos halogenados (SHH) estão entre os grupos de contaminantes mais encontrados em ambiente subterrâneo (solo e água subterrânea) de áreas contaminadas. Embora essencialmente imiscíveis com água, estes compostos orgânicos têm, frequentemente, solubilidades na fase aquosa que excedem os padrões de água potável por algumas ordens de grandeza. Além disso, muitas dessas substâncias têm pressões de vapor elevadas, possibilitando a geração de vapores de compostos orgânicos ao longo da zona não saturada do solo. O fluxo de fase líquida imiscível não aquosa (NAPL), em subsuperfície destes compostos resultante de derrames, vazamentos, infiltrações, deixa para trás regiões contendo imobilizado orgânico a níveis próximos à saturação residual. Essas regiões são caracterizadas na zona não saturada pela fase adsorvida na matriz do solo e pela dissolvida na água intersticial; já na zona saturada, essas serão identificadas em fase dissolvida na água subterrânea do aquífero contaminado e adsorvida em sua matriz. Estas regiões de contaminação imobilizada, por sua vez, gerarão a fase vapor de compostos orgânicos voláteis (COV) ao longo da zona não saturada do solo. Na ausência de gradientes significativos de pressão e temperatura agindo na fase vapor de COV do solo, vapores menos densos do que o ar podem subir

até a superfície do solo, enquanto que os mais densos do que o ar podem descer para a franja capilar, levando a uma maior contaminação da zona saturada (SLEEP e SYKES, 1989).

Para o entendimento do comportamento do contaminante em fase vapor é importante o conhecimento detalhado sobre os processos de transferência de massa que controlam esta dinâmica. Existem, basicamente, dois tipos de processos físicos pelos quais o COV é transportado em fase vapor ao longo da zona não saturada: (1) advecção e (2) difusão. A advecção se refere ao movimento de massa de vapor transportando vários COV em mistura gasosa, induzido por diferenças de pressão e temperatura ao longo da zona não saturada. Esse processo se torna mais importante próximo à superfície do solo, associado a variações de pressão atmosférica ou em regiões que possuem gradientes de pressão devido a variações de temperatura. A advecção também poderá ocorrer em diferentes profundidades na zona não saturada a partir de variações de densidade dos vapores transportados. Já a difusão se refere ao movimento dos contaminantes em fase vapor por processos moleculares ao longo de uma região da zona não saturada, na qual não ocorre deslocamento do COV em mistura gasosa, sendo o transporte individual por composto orgânico volátil. Sendo assim, contaminantes se movimentam por difusão de regiões na zona não saturada que possuam altas concentrações para regiões com baixas concentrações, segundo um gradiente de concentração que ocorrerá em todas as direções em subsuperfície, partindo da fonte de contaminação associada às zonas contendo imobilizado orgânico, geradas pelo movimento do NAPL (CHOI e SMITH , 2005).

A importância dos processos de advecção e difusão para o transporte de vapores de COV ao longo da zona não saturada tem sido estudada por meio do desenvolvimento de experimentos físicos de bancada em laboratório, associados ao modelamento matemático, com objetivo de definir os parâmetros relacionados ao meio físico e aos contaminantes que podem influenciar o comportamento desses processos (e.g. FALTA et al., 1989; JOHNSON e PERROTT, 1991; MASSMANN e FARRIER, 1992; BATTERMAN et al., 1996; REINECKE e SLEEP, 2002; CHOI et al., 2002; SUN, 1996; WANG et al., 2003; CHOI e SMITH, 2005; DAVIS et al., 2005; KARTHA e SRIVASTAVA, 2007; STAUFFER et al., 2009; BERLIN et al., 2015).

O presente trabalho estuda, materiais com texturas obtidos solos tipicamente brasileiros, o transporte difusivo de vapores de compostos orgânicos voláteis associados a condições que simulem contaminação ambiental por hidrocarbonetos derivados de petróleo em subsuperfície. O trabalho foi dividido em etapas de laboratório nas quais foram realizados (1) ensaios geotécnicos para caracterização dos materiais a serem estudados; (2) montagem de colunas de saturação para definição das curvas de retenção características destes materiais; (3) montagem de colunas de difusão para estudo do processo de difusão de vapores de compostos orgânicos voláteis, ao longo dos materiais estudados; e (4) modelamento matemático dos resultados obtidos para definição de Coeficientes de Difusão Efetiva (D_{eff}).

2 JUSTIFICATIVAS

O entendimento do comportamento da fase vapor de COV ao longo da zona não saturada em condições naturais é de grande relevância (1) para a avaliação da capacidade de atenuação natural destes compostos no meio físico, (2) para caracterização do risco à saúde humana quando considerados cenários de exposição associados à inalação de COV em espaços fechados, bem como (3) para o dimensionamento de sistemas de remediação ambiental e controle de intrusão de vapores.

Atenuação Natural de COV: A taxa de atenuação natural por biodegradação do COV na fase vapor pode ser limitada pelo transporte ou por reações químicas que ocorrem ao longo da zona não saturada em porções aeróbicas e anaeróbicas. Equações como a (1), que é dependente dos coeficientes de difusão efetiva (D_{eff}) do oxigênio e hidrogênio são constantemente usadas para correlacionar o transporte de COV e sua atenuação natural na zona não saturada.

$$\frac{\delta}{L} = \frac{1}{1 + \beta \left[\frac{D_{eff}^H}{D_{eff}^O} \right] \left[\frac{C_H^{max}/C_O^{max}}{1 - C_O^{min}/C_O^{max}} \right]} \quad (1)$$

Onde δ é a distância da superfície do terreno até a interface das zonas aeróbica e anaeróbica, C_O e C_H as concentrações máxima e mínima para oxigênio e hidrogênio, L a distância da fonte do vapor até a superfície, e β o fator de conversão estequiométrica.

Risco à Saúde Humana: COV presentes na mistura contaminante inicial de fase livre² de gasolina, são alguns dos principais compostos estudados em áreas contaminadas, haja vista o perfil de carcinogenicidade e de efeitos adversos destes compostos à saúde quando ocorre a exposição humana por algum caminho de exposição³ previsto em estudos de avaliação de risco. Nos estudos de avaliação de risco à saúde humana

² Fase livre: ocorrência de substância ou produto em fase separada e imiscível quando em contato com a água ou o ar do solo (Art. 3º, Inciso XIII da lei 13.577 de 2009 do Estado de São Paulo).

³ Caminho de exposição: percurso desenvolvido, ou que possa ser desenvolvido, por uma substância química de interesse (SQI) desde a fonte de contaminação até o receptor (CETESB, 2017).

em áreas contaminadas são definidos, entre outros, cenários de inalação de vapores de COV em ambientes abertos e espaços fechados a partir de fontes de contaminação em fase dissolvida⁴ presentes na água subterrânea ou em fase adsorvida⁵ no solo da zona não saturada. Os modelos matemáticos analíticos de transporte (comumente utilizados em projetos de avaliação de risco em áreas contaminadas) destes vapores ao longo da zona não saturada entre a fonte e o ponto de exposição utilizam os D_{eff} para descrever o transporte não saturado de vapores, os quais são calculados com base em parâmetros associados às características físicas do solo e características físico-químicas dos COV.

Intrusão de COV em Espaços Fechados: Intrusão de vapores é um caminho de exposição pelo qual pessoas podem estar em contato com substâncias químicas em fase vapor originadas em uma área contaminada, as quais migram em subsuperfície ao longo da zona não saturada, partindo de fontes de contaminação presentes no solo e na água subterrânea até chegarem ao interior de edificações. Um dos modelos mais utilizados para o transporte e atenuação de COV ao longo da zona não saturada até chegar a locais onde possíveis intrusões possam ocorrer é o desenvolvido por Johnson & Ettinger (Johnson & Ettinger, 1991). Esse modelo assume que o COV em fase vapor é transportado por difusão, que a fonte é constante, infinita e o sistema está em estado estacionário. O modelo não assume o transporte advectivo de COV.

Considerando o descrito acima, torna-se fundamental que sejam desenvolvidos estudos que caracterizem o comportamento do COV em fase vapor ao longo da zona não saturada de solos tipicamente brasileiros para que o equacionamento de soluções ligadas à remediação e intrusão de vapores, bem como a quantificação do risco à saúde humana em áreas que ocorram inalação desses vapores sejam adequadamente dimensionados, mitigando, desta forma, erros associados a utilizações de valores internacionais para parâmetros que irão descrever o transporte desses compostos por difusão.

⁴ Fase dissolvida: fração da mistura inicial contaminante que se encontra dissolvida em solução com a água subterrânea da zona saturada ou com a água intersticial encontrada na zona não saturada.

⁵ Fase adsorvida: fração da mistura inicial contaminante que se encontra adsorvida ou retida na matriz do solo da zona não saturada ou saturada em subsuperfície.

3 OBJETIVOS

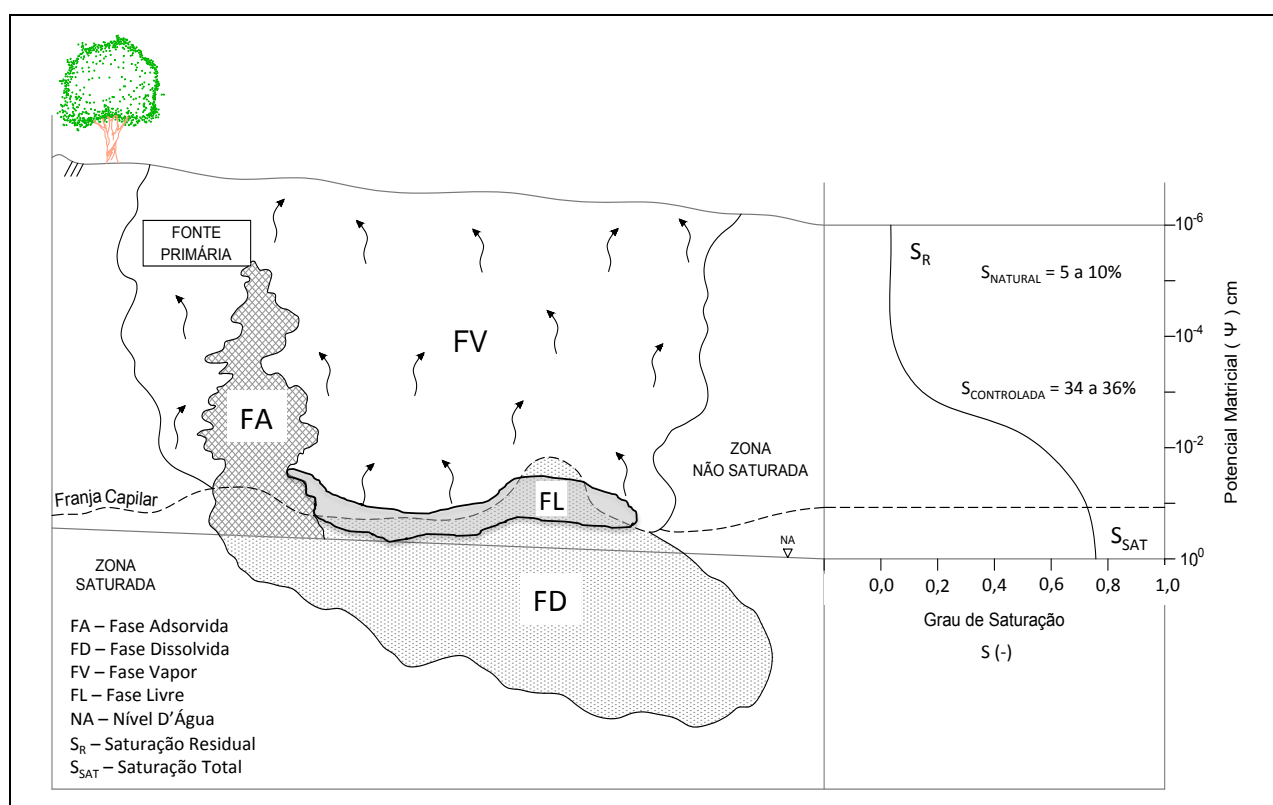
O presente estudo tem como objetivos:

- desenvolver metodologia para ensaios de bancada que possibilitem o monitoramento em tempo real do transporte de concentrações de COV em fase vapor na zona não saturada de solos em áreas contaminadas;
- determinar a variação da capacidade de campo e da franja capilar em função da presença de contaminantes derivados de petróleo em fase livre na zona não saturada de solos com alto conteúdo de argila e solos com baixo conteúdo de argila e alto conteúdo de areia;
- desenvolver metodologia para determinação de coeficientes de difusão efetiva de vapores de compostos orgânicos voláteis (COV) na zona não saturada de solos com alto conteúdo de argila e solos com baixo conteúdo de argila e alto conteúdo de areia;
- determinar a influência do grau de saturação do solo no coeficiente de difusão de vapores de compostos orgânicos voláteis (COV) na zona não saturada de solos com alto conteúdo de argila e solos com baixo conteúdo de argila e alto conteúdo de areia.

Neste estudo não se pretende caracterizar o processo de difusão especificamente para latossolos vermelho escuro (LE) e vermelho amarelo (LV), mas sim entender esta dinâmica em materiais mais argilosos e materiais menos argilosos, representados pelos latossolos LE e LV, respectivamente.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Um evento de contaminação está associado a um processo produtivo, seja ele industrial, operacional e estocagem, mineração, distribuição e revenda de derivados de petróleo, entre outros. Essas atividades são denominadas atividades potencialmente geradoras de áreas contaminadas (SEMASP, 2017). A Figura 4-1 apresenta o modelo conceitual da dinâmica e distribuição da contaminação de compostos orgânicos voláteis (COV) no meio físico em subsuperfície.



Conforme conceituado na Figura 4-1, a partir do local onde ocorre inicialmente a contaminação, chamado de fonte primária de contaminação⁶ (FPC), a matéria prima, insumo ou produto é liberado para o meio ambiente, contaminando inicialmente o solo superficial, quando a FPC está em superfície, ou o solo subsuperficial, quando a FPC é subterrânea. Uma vez que a mistura inicial contaminante esteja em contato com o solo

⁶ Fonte Primária de Contaminação: instalação, equipamento ou material a partir dos quais as substâncias químicas de interesse se originam e estão sendo, ou foram, liberadas para um ou mais compartimentos do meio físico.

da zona não saturada é gerada a fase adsorvida. Essa mistura continua se movimentando por gravidade até chegar à zona saturada, formando a fase dissolvida. Essa fase também pode ocorrer ao longo da zona não saturada quando a mistura contaminante cede contaminantes para a água intersticial presente nos poros do solo. O excesso da mistura contaminante inicial associada à FPC forma a fase livre que, por sua vez, tende a se posicionar na franja capilar, competindo com a água presente nesta região imediatamente acima da zona saturada. Quando a mistura inicial contaminante possui COV em sua composição, estes podem ser transferidos para as fases adsorvida e dissolvida, bem como estarem presentes na fase livre. Logo, a geração de vapores de COV na zona não saturada pode ter sua origem na fase adsorvida não saturada, fase dissolvida na zona saturada ou na água intersticial da zona não saturada e na fase livre da mistura inicial contaminante.

A Figura 4-1 mostra ainda uma curva de retenção teórica para a zona não saturada do solo. Pode-se observar que, conceitualmente, a saturação do solo varia de próximo a zero por cento (saturação residual) na região mais superficial até próximo a cem por cento na franja capilar, chegando praticamente a cem por cento na zona saturada (saturação máxima). A distribuição da água ao longo da zona não saturada em função da capacidade de campo do solo tem influência nos processos de advecção e difusão do COV em fase vapor, uma vez que determina a quantidade de vazios disponíveis para a migração. Outras duas grandezas importantes nessa dinâmica são a pressão e temperatura, que tendem a variar ao longo da zona não saturada à medida que as profundidades aumentam em direção à zona saturada.

Características físico-químicas dos COV como solubilidade, pressão de vapor, constante de Henry, bem como características físicas do solo não saturado como composição textural, conteúdo volumétrico de água, porosidade total, conteúdo volumétrico de ar e argilominerais presentes podem ser determinantes para distribuição destes compostos em fase vapor na zona não saturada. Este comportamento é descrito por vários autores em solos de regiões temperadas (e.g. FALTA et al., 1989; JOHNSON e PERROTT, 1991; MASSMANN e FARRIER, 1992; BATTERMAN et al., 1996; REINECKE e SLEEP, 2002; CHOI et al., 2002; SUN et al., 1996; WANG et al., 2003; CHOI e SMITH, 2005; DAVIS et al., 2005; KARTHA e SRIVASTAVA, 2007; STAUFFER et al., 2009; BERLIN et al., 2015, YI LIU et al., 2015). Os estudos relativos

à caracterização física dos solos brasileiros têm como foco principal o entendimento da zona não saturada para fins agrícolas (e.g. AGUIAR NETTO et al., 1999; RUIZ et al., 2003; SOTO, 2004; COSTA et al., 2008; PINHO e JARBAS, 2014; CUNHA, 2006; BRAIDA et al., 2007, BRITO et al., 2011; CECÍLIO et al., 2013; KUNZE e NIELSEN, 1982) e geotécnicos (e.g. VIEIRA, 1999; CRONEY, 1960), sendo que iniciativas como as de IGNATIUS (1999), CHIARANDA (2006), CASTRO FILHO (2007) e DIENE (2010) são pioneiras no Brasil no sentido de estudar o comportamento de compostos orgânicos voláteis em fase vapor considerando sua interação com solos na zona não saturada.

A revisão ora apresentada foi desenvolvida considerando o contexto conceitual descrito nos parágrafos acima, a saber:

- zona não saturada: pretendeu-se apresentar e discutir as características físicas do solo que possam influenciar na dinâmica de distribuição de vapores ao longo da zona não saturada;
- compostos orgânicos voláteis derivados de petróleo: são apresentadas e discutidas as características físico-químicas de compostos orgânicos voláteis derivados de petróleo, as quais podem influenciar em sua dinâmica e distribuição ao longo da zona não saturada;
- vapores na zona não saturada: são discutidos os principais estudos científicos que foram desenvolvidos com objetivo de avaliar, em bancada de laboratório e em pilotos de campo, os processos de difusão e advecção que determinam o transporte e distribuição dos vapores na zona não saturada.

4.1 Zona Não Saturada

A quantidade de solutos em fase dissolvida na água intersticial do solo ou na fase gasosa, transportados ao longo da zona não saturada é controlada pelos processos físicos de advecção, difusão e dispersão. Esses processos são influenciados por características físicas do solo como grau de saturação, porosidade total, quantidade de água disponível nos poros, quantidade de vazios disponíveis ao ar, capacidade de campo, macroporos presentes, permeabilidade ao ar, composição textural e quantidade de matéria orgânica disponível. Processos ligados à capacidade de absorção (sorção e adsorção) do solo, decaimento biótico e decaimento abiótico

também devem ser considerados no transporte de solutos ao longo da zona não saturada.

A relação entre a porosidade total e o conteúdo volumétrico de água presente no solo é dada pelo grau de saturação, que indica o percentual dos espaços vazios que estão preenchidos por água, conforme abaixo:

$$S = \frac{\theta_{agua}}{\theta_T} = \frac{V_{agua}}{V_v} \quad (2)$$

Em que S é o grau de saturação (-), θ_{agua} é o conteúdo volumétrico de água (-), θ_T é a porosidade total (-), V_{agua} é o volume de água no solo (L^3), V_v é o volume de vazios no solo (L^3).

O grau de saturação será 100% quando $\theta_{agua} = \theta_T$, o que indica a ocorrência da zona saturada do solo. O solo não saturado possui grau de saturação menor que um, e é um sistema multifásico composto de (1) partículas de solo; (2) água; (3) ar; e (4) película contrátil (interface ar-água) (FREDLUND e MORGENSTERN, 1977). Ainda segundo esses autores as partículas do solo e a película contrátil são as fases em equilíbrio, enquanto ar e água são as fases que fluem. A Figura 4.1-1 apresenta as possíveis relações entre as fases que compõem o solo não saturado.

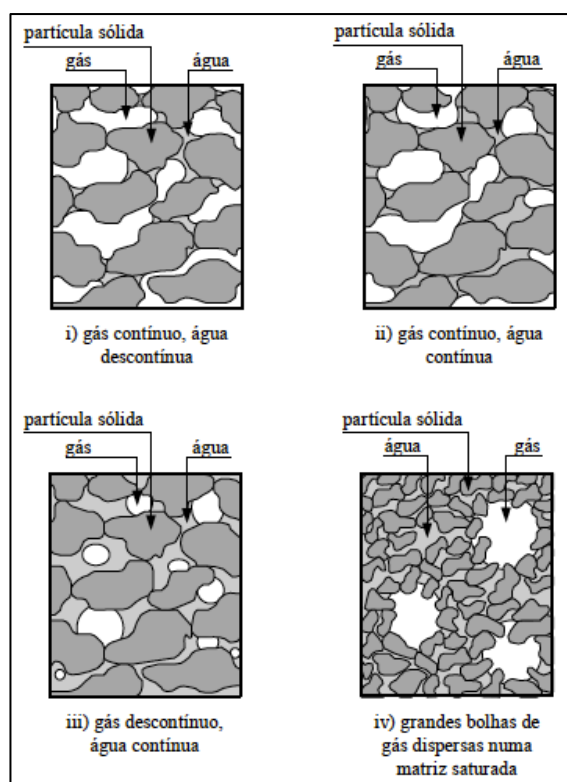


FIGURA 4.1-1 – Possíveis situações que um solo não saturado pode apresentar (WANDERLEY, 2000)

O conteúdo volumétrico de ar θ_{ar} é outro parâmetro importante para o transporte de vapores ao longo da zona não saturada, pois expressa a quantidade de vazios disponíveis para que ocorra o deslocamento do COV na matriz porosa. Conforme descrito por Cruciani (1983), o conteúdo volumétrico de ar pode ser definido como a quantidade de água que drena - desde a saturação de um perfil de solo até que seja atingida sua capacidade de campo - e determinado pela diferença entre a porosidade total e a capacidade de campo. Se considerarmos que o processo de drenagem tende a se estabilizar com uma tensão de água da ordem de 1/3 ou 1/10 atm, o θ_{ar} poderá ser definido pela diferença entre a porosidade total e o conteúdo volumétrico de água do solo ($\theta_T - \theta_{agua}$).

Para o entendimento das variações do conteúdo volumétrico da água (θ_{agua}) na zona não saturada, e como consequência as variações do conteúdo volumétrico de ar (θ_{ar}), é fundamental o conhecimento da capacidade de campo, definida com base nos conceitos de potencial total da água no solo.

A energia com a qual a água fica retida na matriz do solo pode variar com sua mineralogia, distribuição granulométrica e densidade do solo. Essa energia, com a qual o líquido é retido nos poros, pode ser representada pela pressão negativa que o líquido tem quando o solo está em condição não saturada. Tal relação pode ser expressa pela curva de retenção, que relaciona o teor de umidade volumétrica com a pressão de sucção.

Conforme descrito por Fredlund & Rahardjo (1993) e Gonçalves (1994), o potencial total da água no solo - ou sucção total do solo (ψ_t) - representa o estado energético da água na matriz do solo não saturado, e é composto pelo potencial matricial (ψ_m), resultado da adsorção e da capilaridade na matriz porosa; pelo potencial gravitacional (ψ_g) associado ao campo gravitacional da Terra (posição e altura); e pelo potencial osmótico (ψ_o) em regiões salinas. Marinho (1999) define a sucção total do solo como sendo a pressão isotrópica da água intersticial, fruto de condições físico-químicas, que faz com que o sistema água-solo absorva ou perca água, dependendo das condições ambientais, aumentando ou reduzindo seu grau de saturação.

O potencial matricial (ψ_m) pode ser expresso como uma função do conteúdo volumétrico de água (θ_{agua}) no solo, sendo esta relação graficamente representada pela curva de retenção, cujas medidas são expressas em kPa, Atm, pF ou centibar (FETTER, 1993). A Figura 4.1-2 apresenta uma curva de retenção para um solo genérico, onde h_b é a profundidade da franja capilar do solo, θ_R é o conteúdo volumétrico de água residual (umidade natural) e θ_s é o conteúdo volumétrico de água de saturação.

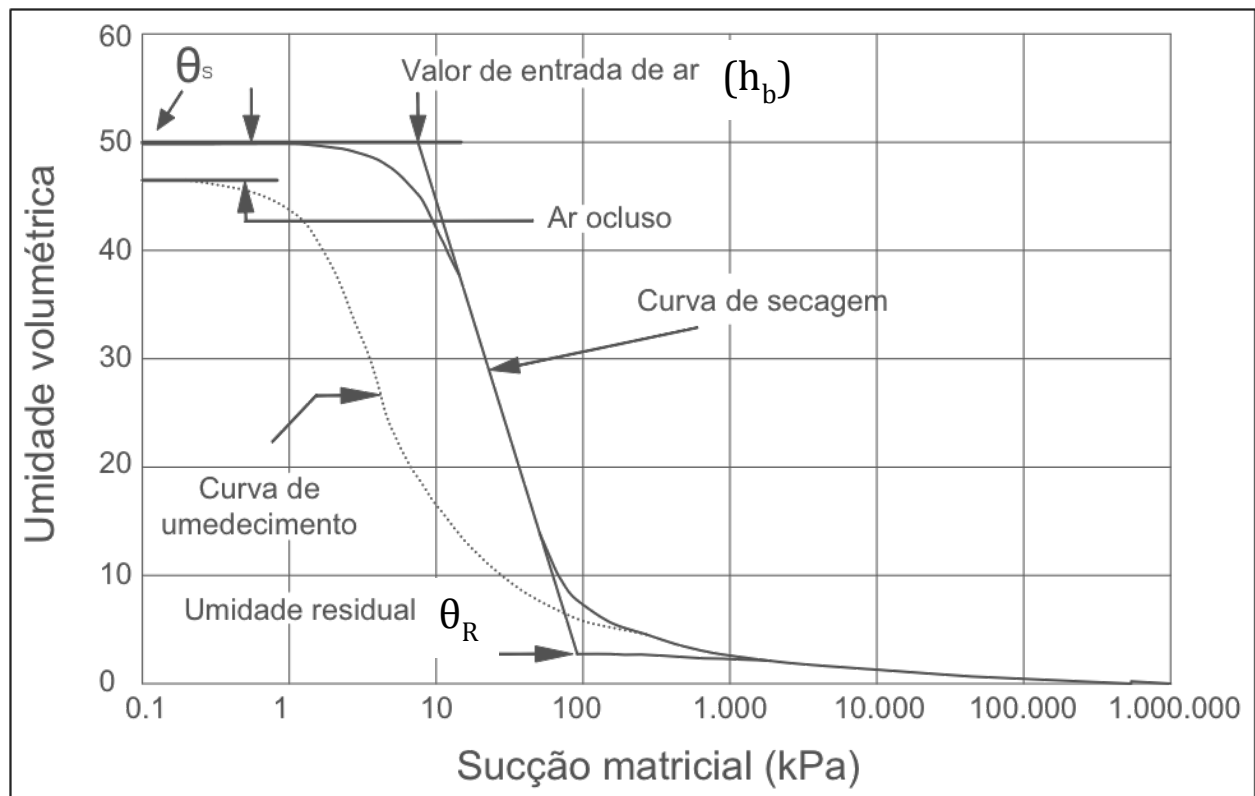


FIGURA 4.1-2 – Curva de Retenção para um solo genérico (FREDLUND e XING, 1994)

Conforme descrito por Zapata Coacalla (2012), o processo de ascensão capilar em um perfil de solo apresenta duas zonas divididas pelo nível de água, sendo a primeira zona totalmente saturada, localizada abaixo do nível da água e com pressão positiva; a segunda zona, acima do nível d'água, subdivide-se em três partes distintas, sendo que a mais próxima ao NA possui pressão negativa e todos os poros, com exceção dos macroporos capilares, estão preenchidos com água por efeito de capilaridade, trecho chamado de franja capilar. Acima da franja capilar o solo possui poros parcialmente saturados e o fluxo da água tem comportamento transiente com pressão também negativa. A última parte é caracterizada pelo conteúdo de água residual nos poros, na forma de meniscos isolados sem fluxo da água. A Figura 4.1-3 apresenta um modelo teórico para o comportamento da variação de pressões ao longo de um perfil de solo modelo, a ascensão da franja capilar e a curva de umidade volumétrica versus avanço capilar.

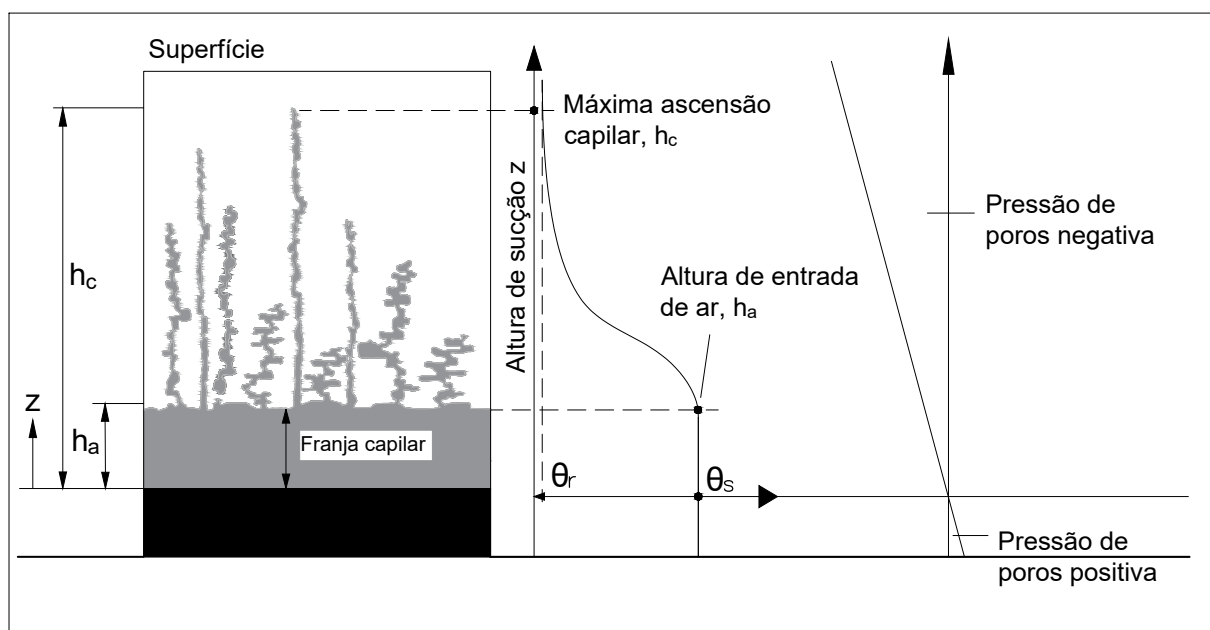


Figura 4.1-3 – Perfil do solo e comportamento da pressão da água (LU & LIKOS, 2004a)

A capacidade de campo pode ser definida como a energia por unidade de volume necessária para contrapor e liberar a água retida ou absorvida ao longo da zona não saturada, definida a partir do potencial da água no solo ou sucção total do solo (ψ_t). Geralmente, assume-se que a capacidade de campo ocorre quando o potencial matricial (ψ_m) é de 33 kPa (BONDER, 2008).

Com objetivo de discutir ambiguidades e inconsistências na definição de valores de capacidade de campo, Assouline e Or (2014) propuseram a utilização das características intrínsecas de um solo para caracterizar a variação de seu potencial matricial derivada da drenagem associada a sua distribuição granulométrica. Nesse estudo foi possível identificar que o potencial matricial varia entre 33 kPa, em solos arenosos; e 10 kPa, em solos argilosos - fenômeno este associado à variação do tamanho dos macroporos capilares (solos arenosos possuem capilares maiores que solos argilosos).

Rossato (2001) descreve a capacidade de campo como o teor de umidade após cessar a drenagem da matriz porosa do solo por ação da gravidade, com a retenção ocorrendo por capilaridade e adsorção. Esse conceito tem sido discutido e adaptado por meio da introdução de parâmetros como a umidade do solo antes da infiltração, profundidade do perfil de molhamento, quantidade de água introduzida no sistema,

heterogeneidade do solo, entre outros (REICHARDT, 1985). Testes de bancada em laboratório utilizando colunas de solo ou placas de pressão, por exemplo, sempre induzirão valores padronizados de capacidade de campo, pois não levam em conta as características do solo *in situ*, que são obtidas pela aquisição de amostras indeformadas em campo. Entretanto, estes resultados podem auxiliar na confecção de curvas de retenção de umidade (curvas características) padronizadas, auxiliando na definição da espessura de franja capilar para diferentes tipos de solos.

Aguiar Netto et al. (1999) desenvolveram um estudo em latossolos vermelho-amarelo com objetivo de estabelecer relações entre a capacidade de campo determinada *in situ* e os dados obtidos em laboratório para um latossolo amarelo coeso da região costeira do Nordeste brasileiro. Para determinação da capacidade de campo *in situ*, foi selecionada uma área próxima ao perfil de coleta de amostras de solo para os ensaios em laboratório, onde foram construídos diques de terra, recobertos com plástico, para possibilitar a complete saturação de um volume de solo (2,0 x 1,0 x 1,23 m) e evitar a evaporação da água. Em intervalos de tempo de 24 h durante seis dias, após saturação total do solo, foram coletadas amostras triplicatas em cada horizonte, para determinação da umidade do solo. O estudo conclui que os teores de água no solo em equilíbrio com os potenciais de 10 e 33 kPa, obtidos em laboratório com amostras deformadas, não representam devidamente o limite superior da água disponível no solo em condições de campo. O autor cita ainda que pesquisadores (e.g. FERNANDES e SYKES, 1968; REICHARDT, 1985; BRUNINI et al., 1976) contestam o estabelecimento de relações entre capacidade de campo determinada *in situ* e os métodos de laboratório para essa determinação. Entretanto, ainda segundo o autor, alguns pesquisadores como Reichardt (1988), Ahuja & Nielsen (1990) reconhecem a importância da determinação da capacidade de campo em laboratório para fins práticos, considerando-se seu caráter dinâmico no tempo e espaço, bem como as propriedades hidráulicas de cada tipo de solo.

No estudo de Reichardt (1988), foi realizada a análise comparativa entre a drenagem de um latossolo (homogêneo) e de uma terra roxa (heterogênea), com objetivo de avaliar a capacidade de campo sob aspectos associados ao comportamento dinâmico da água no solo e de características intrínsecas à matriz porosa. Os resultados indicaram que experimentos práticos de laboratório, cuja base é o acompanhamento da

dinâmica da água no solo durante a drenagem, podem ser um bom fundamento para quantificação dos valores de capacidade de campo em diferentes tipos de solo.

O trabalho desenvolvido por Brito et al. (2011) teve como objetivo avaliar a capacidade de campo pelo cálculo da densidade de fluxo de água durante o processo de redistribuição e a partir de uma dada tensão da água na curva de retenção, em um latossolo vermelho-amarelo de textura média localizado na cidade Piracicaba, São Paulo. Os autores concluíram que os valores obtidos pela curva de retenção (tensão de 10 kPa) elaborada com dados de campo subestimaram o cálculo da capacidade de campo para densidade de fluxo de água de $1,0 \text{ mm dia}^{-1}$, sendo que os ensaios realizados em laboratório superestimaram os cálculos para a mesma densidade de fluxo. Ainda segundo os autores os ensaios em laboratório foram considerados como a melhor estimativa da capacidade de campo para o solo estudado.

Andrade e Stone (2011) utilizaram os dados texturais, atributos físicos e retenção de água de 2.242 amostras do cerrado, nas regiões Centro-Oeste, Norte e Nordeste do Brasil, a fim de estimar a capacidade de campo a partir da equação baseada na curva de retenção de água no solo e de correlação com atributos físicos, hídricos, texturais e de conteúdo de matéria orgânica de solos muito argilosos, argilosos médios e arenosos. O estudo indicou que esta estimativa é possível se for considerado que a taxa de drenagem é 1% do valor da condutividade hidráulica saturada (capacidade de campo entre 6,5 e 7,5 kPa), e que seu comportamento é função da umidade no ponto de inflexão da curva de retenção de água e da porosidade total.

O modelo de van Genuchten (1980) é um modelo empírico que parte de dados experimentais, baseado na fenomenologia associada ao comportamento da curva característica de sucção em função da distribuição dos poros (porosidade do solo):

$$\theta = \theta_r + \frac{(\theta_{sat} - \theta_r)}{[1 + |\alpha \psi_m|^n]^m} \quad (3)$$

θ_r e θ_{sat} são os teores de umidade volumétricos residuais e de saturação, respectivamente, ψ_m é a sucção matricial ($\text{ML}^{-1}\text{T}^{-2}$), e α , n , m são constantes empíricas.

Soto e Kiang (2013) investigaram a permeabilidade de solos do Estado de São Paulo que apresentam porosidade bimodal, com o objetivo de estimar o erro associado a essa característica os autores compararam estimativas da permeabilidade desses

solos. Foram analisados seis tipos de solos com porosidade bimodal: A, B, C, D, E e F, provenientes dos municípios de Rio Claro (SP), Itirapina (SP), Lins (SP), Londrina (PR), e dois de São Carlos (SP), respectivamente, sumarizados na Tabela 4.1-1. As curvas de retenção foram obtidas experimentalmente pelo método de papel de filtro (MARINHO, 1994) para os solos A, B e C, e pelo método da câmara de pressão (ASTM, 2008) para o solo D. Os solos E e F foram analisados em campo nos perfis de solo.

TABELA 4.1-1 – Características dos solos estudados por Soto e Kiang (2013)

Parâmetros	Unidades	solo					
		A	B	C	D	E	F
pedregulho	%	0	1,4	0,1	8,8	0	0
areia	%	69	79,6	69,9	68,9	55	7
silte	%	8	1,6	5	5,8	28,8	12
argila	%	23	17,4	25	16,5	16,2	81
4.1.1.1 ρ	$g.cm^{-3}$	2,58	2,67	2,7	2,65	2,89	3,06
4.1.1.2 ρ_d	$g.cm^{-3}$	1,5	1,38	1,69	1,7	1,36	1,4
$i)$ e	(-)	0,42	0,48	0,37	0,36	0,53	0,54
Textura ABNT		Areia média-argilosa	Areia média-argilosa	Areia média à fina-argilosa	Areia fina argilosa com pedregulho	Areia fina siltosa	Argila siltosa

ρ e ρ_d são a massa específica dos sólidos e do solo, respectivamente ; e o índice de vazios

Os autores compararam as curvas de retenção por modelo unimodal (equação de van Genuchten, 1980; $[S_e = (1 + (\alpha h)^n)^{-m}]$) e bimodais (equação de Durner, 1994; $[S_e = \sum_{i=1}^k w_i (1 + (\alpha_i h)^{n_i})^{-m_i}]$), realizando análise de determinação do erro quadrático médio (EQM) para verificar a qualidade do ajuste aos dados. Nas equações acima, α , n e m são parâmetros de ajuste; h , a sucção; S_e , a saturação efetiva; k é o número de subsistemas que formam a distribuição total de poros e; w_i são fatores de peso das subcurvas que variam de 0 a 1. Na equação (2), $\alpha_i > 0$, $n_i > 1$ e $m_i > 1$. Os resultados mostraram que o ajuste das curvas aos dados experimentais foram melhores quando utilizado o modelo bimodal. (Figura 4.1-4).

Além de correlacionar o grau de saturação com a sucção, os autores desenvolveram curvas de permeabilidade relativa (unimodal e bimodal) versus sucção (Figura 4.1-5) e, neste caso, percebeu-se a natureza bimodal da curva para as diferentes porosidades.

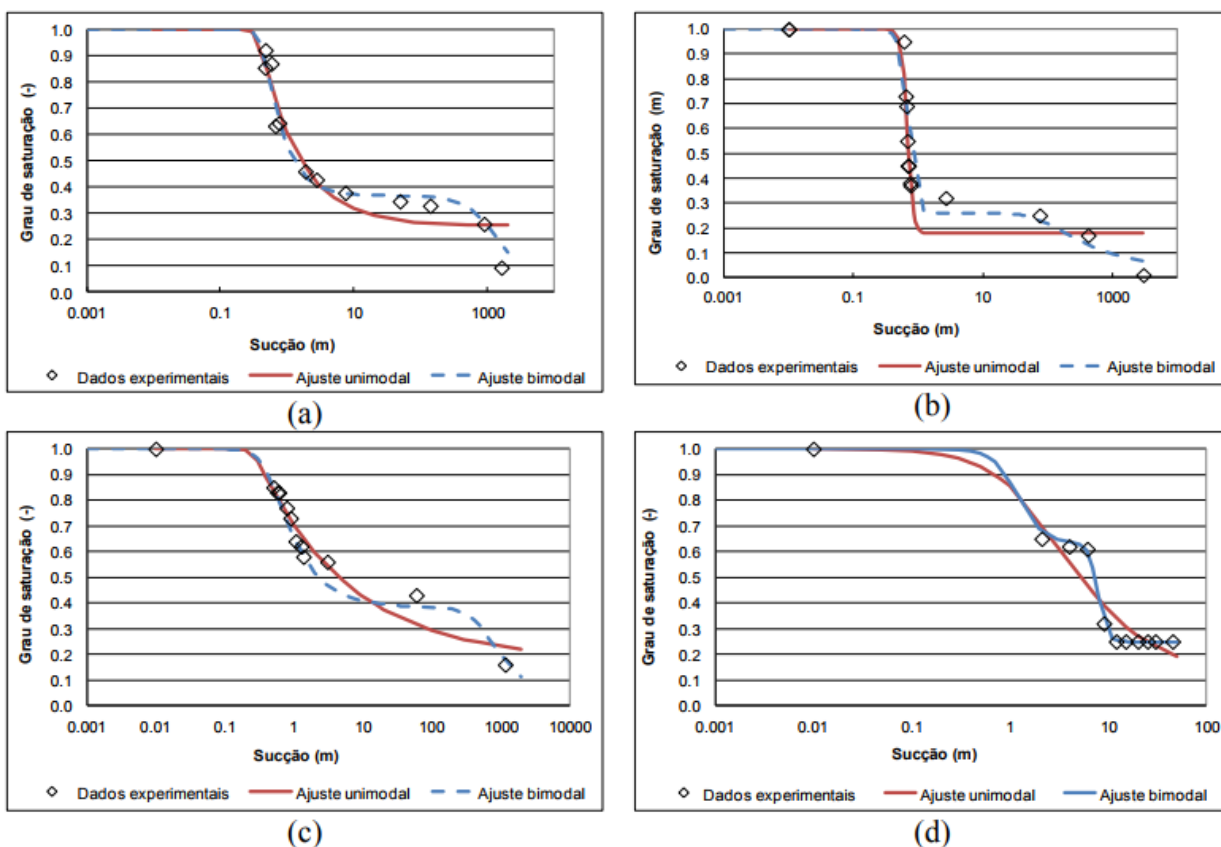


FIGURA 4.1-4 – Curvas de Retenção ajustadas pelos modelos unimodal de van Genuchten(1980) e bimodal de Durner (1994) Retirado de Soto e Kiang, 2013

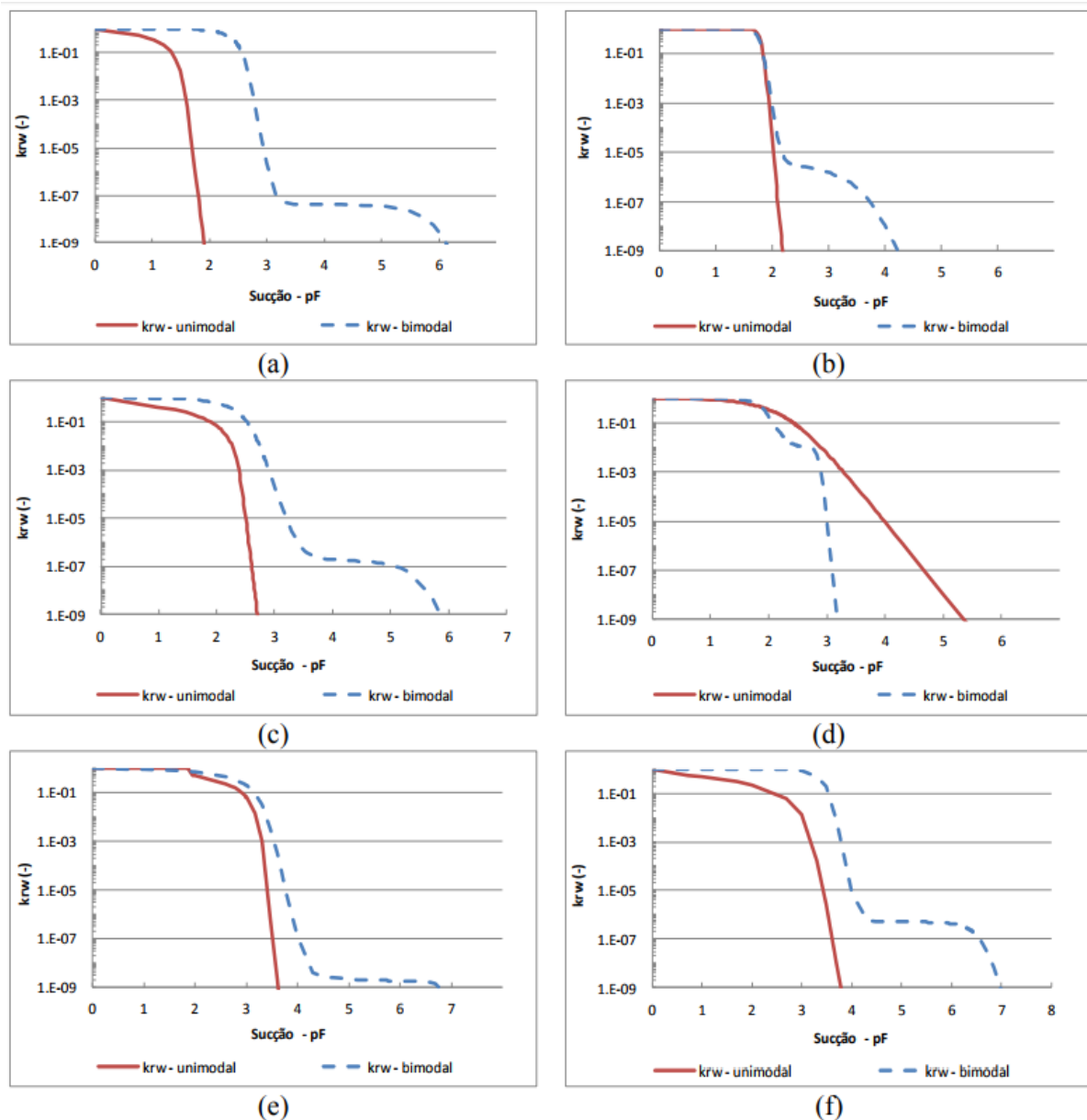


FIGURA 4.1-5 – Sucção (expressa em centímetros de água – pF) versus permeabilidade relativa para os solos das cidades de: (a) Rio Claro-SP; (b) Itirapina-SP; (c) Lins-SP; (d) Londrina-PR; (e / f) São Carlos-SP. Retirado de Soto e Kiang (2013)

Conforme discutido por Soto e Chang (2015), as condições de equilíbrio hidrostático entre fluidos no meio físico e em poços de monitoramento envolvem a elevação da superfície do terreno (Z_{gs}), interface entre o ar e o LNAPL (Z_{an}) e interface entre a água e o LNAPL (Z_{nw}) no poço de monitoramento, sendo (Z_{aw}) a elevação da água quando o LNAPL não está presente, como apresentado na Figura 4.1-6(a). Ainda nesta figura, b_n representa a espessura do LNAPL em equilíbrio no poço de monitoramento; h_n e h_w , as distâncias até os respectivos datums Z_{an} e Z_{aw} . De acordo com Farr et al. (1990 *apud* SOTO e CHANG 2015), o nível de elevação do fluido no poço de monitoramento

associado a sua curva de pressão capilar possibilita o cálculo da distribuição do LNAPL ao longo do meio físico (Figura 4.1-6b).

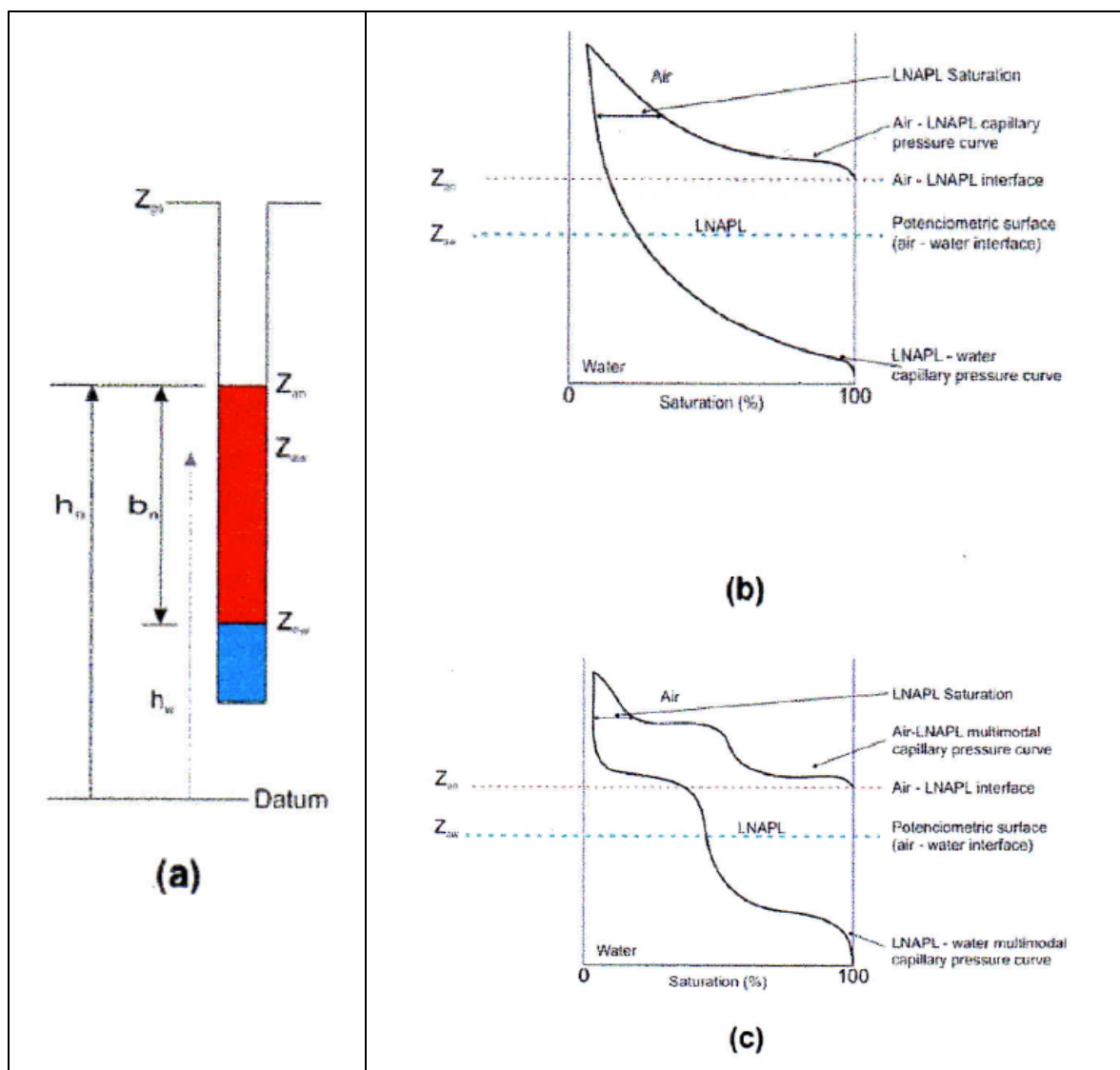


FIGURA 4.1-6 – (a) Condições de equilíbrio hidrostático entre fluidos em poço de monitoramento; (b) saturação efetiva para água e LNAPL em sistema unimodal; e (c) saturação efetiva para água e LNAPL em sistema multimodal. Retirado de Soto e Chang (2015)

Neste trabalho, os autores (SOTO e CHANG, 2015) obtiveram as curvas de pressão capilar para uma lama arenosa (solo A), coletada em experimento de campo realizado na cidade Bekkevort (Bélgica), e uma argila siltosa (solo B), coletada na cidade de São Carlos (São Paulo), a partir de ensaio com placa de pressão (*pressure plate extractor*). As curvas foram ajustadas pelo modelo proposto pelo *American Petroleum Institute* (API, 2007) para distribuição unimodal, e por equações desenvolvidas para distribuição multimodal (tamanho de poros) da saturação a partir de uma situação hipotética ao

longo da zona não saturada (Figura 4.1-7). Foi considerada uma camada homogênea de 4 metros de altura com lençol freático a 2 metros, para a qual foram utilizados valores pré-definidos de alguns parâmetros como a densidade relativa $\rho_r = 0,8$, tensão superficial na interface ar-água $\sigma_{aw} = 65 \text{ dinas/cm}$, ar-LNAPL $\sigma_{an} = 25 \text{ dinas/cm}$, LNAPL-água $\sigma_{nw} = 15 \text{ dinas/cm}$, porosidade total de 0,46 e com a saturação residual variando ao longo do perfil, sendo o fator residual f_r igual a 0,3. As curvas apresentadas na Figura 4.1-8, foram obtidas usando o modelo unimodal API (*American petroleum institute, 2007*) para o solo A, e modelo multimodal proposto pelos autores para o solo B. Os autores concluem que o novo modelo proposto para avaliação da saturação de LNAPL ao longo da zona não saturada (porosidade multimodal) permite a construção de curvas de saturação, pressão capilar e o cálculo de volume recuperável de LNAPL para solos inalterados heterogêneos, indicando resultados diferentes dos obtidos por métodos tradicionais.

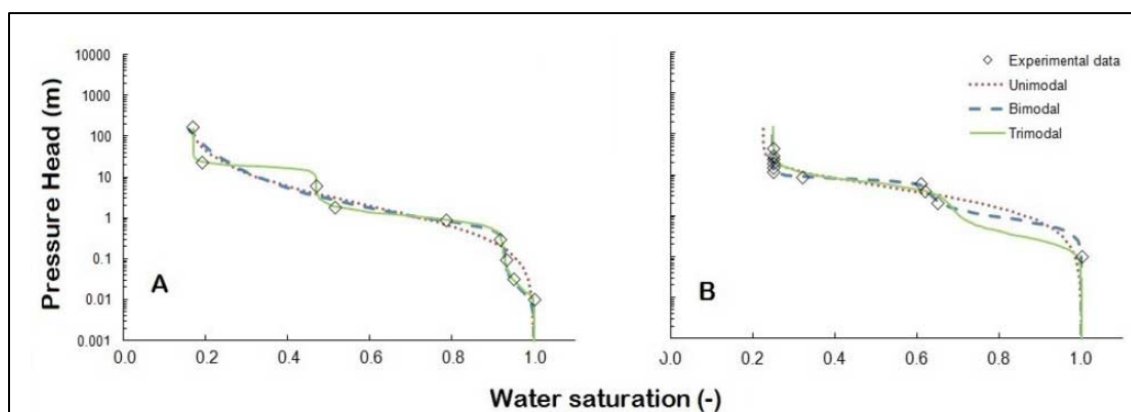


FIGURA 4.1-7 – Curvas de pressão capilar com ajuste uni-, bi- e trimodal para: (a) experimento com lama arenosa; e (b) argila siltosa. Retirado de Soto e Chang (2015)

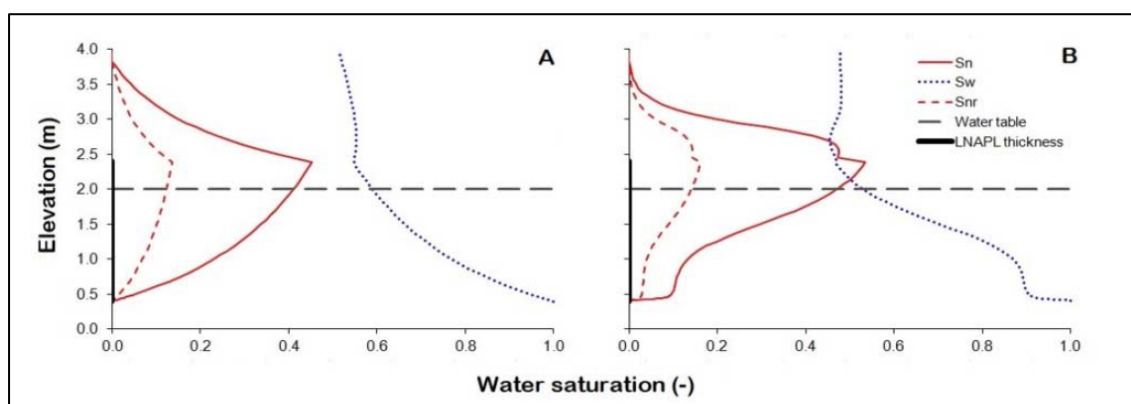


FIGURA 4.1-8 – Perfil de saturação considerando: (a) Distribuição unimodal dos poros; e (b) Distribuição trimodal dos poros. Retirado de Soto e Chang (2015)

4.2 Compostos Orgânicos Voláteis Derivados de Petróleo

O petróleo, ou analogamente, óleo cru, é uma mistura complexa de hidrocarbonetos e outros compostos como enxofre, nitrogênio e oxigênio (SPEIGHT, 2006) e, devido a isso, suas características físico-químicas variam em grande escala. Outros elementos como água, vanádio, níquel e outros metais também podem estar presentes. Apesar de ser composto por quase 95% de carbono e hidrogênio, seu peso (em conteúdo de hidrocarbonetos) pode variar de 97%, em óleos finos, até 50%, em óleos pesados (SPEIGHT, 2006). A partir da sua extração, o óleo passa por diversas etapas de refinamento direcionado ao tipo de produto.

O refino compõe uma série de processos químicos e termais para conversão do óleo cru em seus produtos finais. Apesar de cada refinaria optar por processos diferentes, pode-se dizer que a separação, conversão e acabamento são etapas principais, nas quais, respectivamente, ocorre a divisão ou fracionamento do óleo, a alteração química de alguns de seus constituintes e processos de purificação (SPEIGHT, 2006).

Dentre os processos físicos e químicos associados ao refino, a destilação fracionada é um dos mais importantes meios de separação das substâncias com temperaturas de ebulição muito semelhantes, resultando nos diversos produtos combustíveis e asfálticos (QUINTERO, 2009).

A gasolina e o diesel, combustíveis que constituem os principais produtos derivados do refino do petróleo, são compostos por centenas de hidrocarbonetos e agentes químicos, bem como aditivos que são utilizados para melhorar sua qualidade e performance (HARPER et al., 1995; ASTM, 2002). Como são produzidos mundialmente em larga escala e distribuídos para comercialização em postos de serviço, pontos de abastecimento (PA) e utilizados em outras atividades operacionais e industriais, podem ser considerados como potenciais contaminantes do solo e água subterrânea.

Para avaliação do comportamento em meio físico de hidrocarbonetos derivados de petróleo, é fundamental que sejam conhecidas as propriedades físicas e físico-químicas dos componentes destas misturas complexas (gasolina, diesel, entre outras).

4.2.1 Composição

O petróleo é constituído principalmente por hidrocarbonetos (carbono, 83 a 87%, e hidrogênio, 10 a 14%), componentes nitrogenados (0,1 a 2%) e oxigenados (0,05 a 1,5%), componentes com enxofre (0,05 a 6,0%), e partículas metálicas como Ni e V, <1000 ppm. Os hidrocarbonetos são moléculas compostas por ligações em cadeia de átomos de hidrogênio e carbono, e se classificam em saturados, quando possuem apenas ligações simples; e insaturados, se ocorrerem ligações múltiplas. Podem formar cadeias carbônicas abertas, fechadas ou mistas. As cadeias carbônicas também podem ser divididas em aromáticas - com pelo menos um anel de benzeno -, e alifáticas - sem anel de benzeno (SPEIGHT, 2006).

A diversidade composicional do petróleo é imensa e varia de região para região. Mas, de modo geral, sua composição molecular tende a ser formada por componentes alifáticos e aromáticos. A composição típica do volume dos hidrocarbonetos do petróleo é de, aproximadamente, 4 a 8% de alcanos, 2 a 5% de alquenos, 25 a 40% de isoalcanos, 3 a 7% de cicloalcanos, 1 a 4% de cicloalquenos, e de 20 a 50% de aromáticos (IARC, 1999 e HARPER et al., 1995), podendo ser dividida em hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos como mostra a Tabela 4.2-1. As parafinas são as moléculas saturadas de cadeia linear (n-alcanos), sem anéis de benzeno; os naftenos (alícíclicos, cicloparafínicos ou cicloalcanos) são os componentes cíclicos de alcano, e os aromáticos são aqueles que possuem anéis de benzeno (SPEIGHT, 2006).

TABELA 4.2-1 – Tipos de hidrocarbonetos e heteroátomos⁷ presentes no petróleo (retirado de Speight, 2006)

Hidrocarbonetos saturados	n-parafinas Iso-parafinas e parafinas ramificadas Cicloparafinas (naftenos) Cicloparafinas condensadas (esteranos e hopanos inclusos) Cadeias alquílicas laterais em sistemas de anéis
Hidrocarbonetos insaturados	Oleofinas não inerentes ao petróleo
Hidrocarbonetos aromáticos	Sistemas benzênicos Sistemas aromáticos condensados Sistemas ciclo-alquílicos aromáticos condensados Cadeias alquílicas laterais em sistemas de anéis
Sistemas heteroatômicos saturados	Sulfetos alquílicos Sulfetos ciclo-alquílicos Cadeias alquílicas laterais em sistemas de anéis
Sistemas heteroatômicos aromáticos	Furanos (sistemas com um ou mais anéis) Tiofenos (sistemas com um ou mais anéis) Pirróis (sistemas com um ou mais anéis) Piridinas (sistemas com um ou mais anéis) Sistemas heteroatômicos mistos Sistemas anfóteros Cadeias alquílicas laterais em sistemas de anéis

A gasolina é o principal combustível automotivo utilizado atualmente e é composto por centenas de hidrocarbonetos que abrangem cadeias de 4 a 12 átomos de carbono, bem como aditivos. Sua composição varia de acordo com o óleo bruto e processos de refino, mas, basicamente, são parafinas, oleofinas e aromáticos (alcanos, alquenos, isoalcanos, cicloalcanos, cicloalquenos e aromáticos policíclicos e monoaromáticos) em porcentagens variadas (SPEIGHT, 2006). Existem diversos métodos eficazes para caracterização e determinação dos componentes individuais da gasolina, como a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de prótons (BURRI et al., 2003) e cromatografia de gás com detector por ionização de chama (RÉ-POPPI et al., 2009).

O óleo diesel é composto por cadeias de hidrocarbonetos, variando de 8 a 18 átomos de carbono. A Tabela 4.2-2 sumariza as faixas de porcentagem de alguns compostos como o benzeno, tolueno, etilbenzeno, isômeros de xilenos, naftaleno e algumas

⁷ Heteroátomo: qualquer átomo diferente de C ou H presente em um composto orgânico (ITRC, 2014)

frações alifáticas e aromáticas presentes na gasolina e no diesel, a partir de estudos realizados por Weaver et al. (2009) e Idem (2012). A Tabela 4.2-3 apresenta a composição química de uma gasolina padrão.

TABELA 4.2-2 – Intervalo de concentração de compostos BTEX-N e frações alifáticas e aromáticas presentes na gasolina e no diesel. Retirado de Brewer et al. (2013) e ITRC (2014)

Composto/Fração	Gasolina	Diesel
Benzeno	0,1-3,6%	0,003-0,1%
Etilbenzeno	0,1-3%	0,007-0,2%
Tolueno	1-25%	0,007-0,7%
Xileno (m-)	1-15%	0,02-0,5%
Naftaleno	< 1%	0,01-0,8%
C5-C8 alifáticos	45%	<1%
C9-C18 alifáticos	12%	35%
> C19 alifáticos	< 1%	3%
C9-C12 aromáticos	43%	22%

TABELA 4.2-3 – Composição química de uma gasolina padrão (DOBLE et al., 2003)

Composição de uma gasolina regular por cromatografia							
Nº	Nome	Fórmula	Massa molar (g/mol)	Nº	Nome	Fórmula	Massa molar (g/mol)
1	Isobutano	C_4H_{10}	58,1	23	1,3-butadieno	C_4H_6	54
2	Butano	C_4H_{10}	58,1	24	t-2-buteno	C_4H_8	56,1
3	c-2-Buteno	C_4H_8	56,1	25	Isopentano	C_5H_{12}	72,1
4	2-metil-1-buteno	C_5H_{10}	70,1	26	Pentano	C_5H_{12}	72,1
5	t-2-penteno	C_5H_{10}	70,1	27	c-2-penteno	C_5H_{10}	70,1
6	2-metil-2-buteno	C_5H_{10}	70,1	28	Ciclopentano	C_5H_{10}	70,1
7	2,2-dimetilbutano	C_6H_{14}	86,1	29	2,3-dimetilbutano	C_6H_{14}	86,1
8	2-metilpentano	C_6H_{14}	86,1	30	3-metilpentano	C_6H_{14}	86,1
9	Hexano	C_6H_{14}	86,1	31	Metilciclopentano	C_6H_{12}	84,1
10	2,4-dimetilpentano	C_7H_{16}	100,2	32	Benzeno	C_6H_6	78,1
11	Ciclohexano	C_6H_{12}	84,2	33	2-metilhexano	C_8H_{18}	114,2
12	3-metilhexano	C_7H_{16}	100,2	34	2,2,4-trimetilpentano	C_8H_{18}	114,2
13	Heptano	C_7H_{16}	100,2	35	Metilciclohexano	C_7H_{14}	98,1
14	2,4-dimetilhexano	C_8H_{18}	114,2	36	2,3,4-trimetilpentano	C_8H_{18}	114,2
15	Tolueno	C_7H_8	92,1	37	2,3,3-trimetilpentano	C_8H_{18}	114,2
16	2,3-dimetilhexano	C_8H_{18}	114,2	38	3-metilheptano	C_8H_{18}	114,2
17	Etilbenzeno	C_8H_{10}	106,1	39	m-xileno	C_8H_{10}	106,1
18	p-xileno	C_8H_{10}	106,1	40	o-xileno	C_8H_{10}	106,1
19	1-metil-3-etilbenzeno	C_9H_{12}	120,1	41	1-metil-4-etilbenzeno	C_9H_{12}	120,1
20	1,3,5-trimetilbenzeno	C_9H_{12}	120,1	42	1-metil-2-etilbenzeno	C_9H_{12}	120,1
21	1,2,4-trimetilbenzeno	C_9H_{12}	120,1	43	Naftaleno	$C_{10}H_8$	128,1
22	2-metilnaftaleno	$C_{11}H_{10}$	142,2	44	1-metilnaftanelo	$C_{11}H_{10}$	142,2

4.2.2 Comportamento multifásico na zona não saturada

O conceito de NAPL (*non-aqueous phase liquids*) é fundamental para se compreender a ocorrência de compostos orgânicos derivados de petróleo em fase livre, bem como seu particionamento para as fases: adsorvida, dissolvida e vapor, nos diferentes compartimentos do meio físico contaminado. Os NAPL são misturas não miscíveis com a água e o ar, gerando uma interface física entre os fluidos. Podem ser classificados como LNAPLs (*light non-aqueous phase liquids*), isto é, compostos menos densos em relação à água que permanecem em subsuperfície em fase não aquosa, caracterizando a fase livre quando encontrados na interface entre a zona não saturada e a zona saturada do solo; e DNAPLs (*dense non-aqueous phase liquids*), os quais, por serem mais densos, podem se espalhar, descendo por diferença de densidade por meio da zona saturada e, por isso, possuem maior potencial de contaminação dos aquíferos (THIBODEAUX e MACKAY, 2011).

Os hidrocarbonetos derivados do petróleo associados à gasolina e ao diesel são considerados contaminantes quando entram em contato com compartimentos do meio físico como solo (superficial e subsuperficial), água (subterrânea e superficial), sedimento e ar. Uma vez ocorrida a contaminação no meio físico subterrâneo (solo e água subterrânea), a mistura inicial de hidrocarbonetos derivados de petróleo (gasolina ou diesel) é identificada como LNAPL (*light non-aqueous phase liquids*), conforme apresentado na Figura 4.2-1 (ITRC, 2009).

Os LNAPL migram verticalmente através do solo não saturado utilizando rotas preferenciais associadas a anisotropia e heterogeneidade do meio, através da força da gravidade e forças capilares (também responsável por parte da migração lateral desses compostos). Neste percurso, uma fração do LNAPL ficará adsorvida na matriz do solo e dissolvida na água intersticial da zona não saturada. Ao chegar ao nível d'água local, outra fração será dissolvida na água subterrânea e também ficará adsorvida na matriz do solo da zona saturada e franja capilar. Uma fração dos COV presentes no modelo de distribuição de contaminantes descrito acima será volatilizada e transportada por fenômenos de advecção e difusão ao longo da zona não saturada. A Tabela 4.2-3 apresenta propriedades físico-químicas dos principais COV associados a hidrocarbonetos derivados de petróleo (US.EPA, 1995; ITRC, 2009; THIBODEAUX e MACKAY, 2011).

TABELA 4.2-3 – Propriedades físico-químicas dos principais COV de hidrocarbonetos derivados de petróleo (US.EPA, 1995; ITRC, 2009; THIBODEAUX e MACKAY, 2011)

Composto	Massa molar (g/mol)	Massa específica (g/cm³)	Pressão de vapor (mm/Hg)	Kd (para foc = 0,01 g-C/g-solo)	Log Kow	Koc (L/Kg)	D _{AR} (cm²/s)	D _{AGUA} (cm²/s)	Constante de Henry	Solubilidade em água (mg/L)
Benzeno	78,11	0,877	9,48E+01	8,30E-01	2,13E+00	1,46E+02	8,95E-02	1,03E-05	2,27E-01	1,8 E+03
Tolueno	92,14	0,862	2,84E+01	3,00E+00	2,73E+00	2,34E+02	7,78E-02	9,20E-06	2,71E-01	5,30E+02
Etilbenzeno	106,17	0,863	9,60E+00	1,10E+01	3,15E+00	4,46E+02	6,85E-02	8,46E-06	3,22E-01	1,70E+02
Xilenos	110	0,86	7,99E+00	2,50E+00	3,16E+00	3,83E+02	6,85E-02	8,46E-06	2,71E-01	1,10E+02
Fenantreno	178,23	1,18	1,21E-04	1,40E+02	-	-	3,33E-02	7,70E-06	0,25	1,60E+00
MTBE	88	0,74	2,50E+02	-	9,40E-01	1,16E+01	7,53E-02	8,59E-06	2,40E-02	5,10E+04
Pireno	202,26	1,271	4,50E-06	3,80E+02	4,88E+00	5,43E+04	2,78E-02	7,25E-06	4,87E-04	1,40E-01
Benzopireno	252,32	1,24	5,49E-09	5,50E+04	6,13E+00	5,87E+05	4,76E-02	5,56E-06	1,87E-05	1,60E-03
Antraceno	178,24	1,28	6,53E-06	1,4E+02	4,45E+00	1,64E+04	3,90E-02	7,85E-06	2,27E-03	4,30E-02
Naftaleno	128,18	1,025	8,50E-02	1,99E+01	3,30E+00	1,54E+03	6,05E-02	8,38E-06	1,80E-02	3,10E+01
Benzoantraceno	228,3	1,274	2,10E-07	1,38E+04	5,76E+00	1,77E+05	2,61E-02	6,75E-06	4,91E-04	9,30E-03
Etanol	120,15	0,789	2,50E-01	-	-	-	7,80E-02	9,12E-06	6,75E-10	1,00E+06

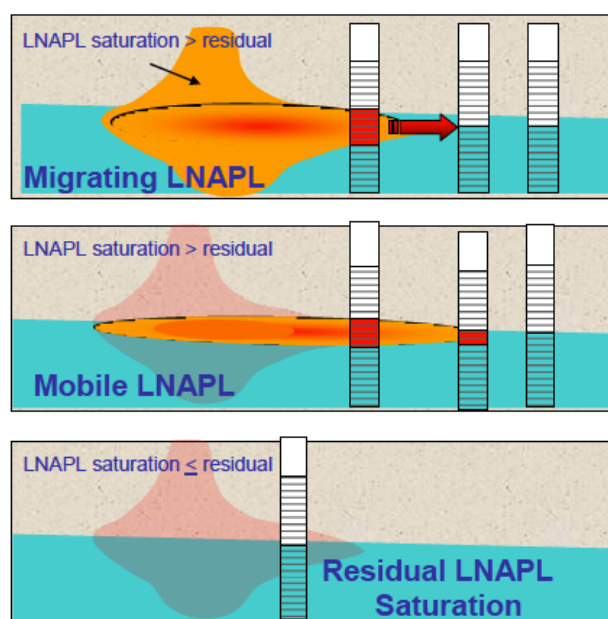


FIGURA 4.2-1 – Três condições de equilíbrio de LNAPL no meio físico subterrâneo (ITRC, 2009)

Na Figura 4.2-1 é apresentada a situação na qual a fonte de contaminação primária (FCP) está ativa. Na figura intermediária pode ser observado a migração do LNAPL após a ter terminado o aporte de LNAPL a partir da FCP. A terceira figura apresenta o LNAPL em saturação residual (ITRC, 2009).

Graber e Yaron (1997) descreveram o movimento e a dinâmica multifásica dos contaminantes de hidrocarbonetos em porosidade média na zona vadosa por meio de parâmetros abióticos, como a adsorção, volatilização, transformação e transporte. Os autores analisaram cinco tipos de hidrocarbonetos específicos (m-xileno, isopropilbenzeno, t-butil benzeno, n-decano and n-dodecano) e um tipo de querosene comercial (mistura de mais de 100 diferentes hidrocarbonetos), e os resultados dos

testes e revisões mostraram que a retenção dos contaminantes no solo é controlada por algumas propriedades como teor de umidade, textura dos grãos e conteúdo de matéria orgânica. O estudo desenvolvido pelos autores demonstrou que a textura dos grãos impacta na sorção de hidrocarbonetos, e que o aumento do teor de umidade tende a diminuir a capacidade de adsorção para os compostos do estudo. Quanto à volatilização, os autores citam que o conteúdo de argila, teor de umidade e permeabilidade do solo ao ar são fatores relevantes para cálculo de perda de massa do contaminante pela volatilização. Ainda, a volatilização de uma mistura de componentes é uma função das pressões de vapores individuais de cada componente (MACKEY e YEUN, 1983).

Acher et al. (1989) realizaram um estudo de laboratório para avaliar a contaminação do solo por um composto derivado de querosene sintético no solo areno-siltoso em zona não saturada e a sua relação com parâmetros como a adsorção e volatilização. Os autores conduziram testes de adsorção, volatilização e de transporte da mistura com quatro teores de umidade do solo (0,0%; 0,8%; 4,0%; 12,0%). A adsorção da fase vapor se mostrou muito influenciada pela temperatura (amplitudes de até 30° C), sendo que os coeficientes de sorção e alguns componentes atingiram seu máximo nas menores temperaturas (7° C). A influência do teor de umidade (de 0 a 0,8%) se mostrou mais forte, de modo que a adsorção de alguns compostos diminuiu em até três ordens de grandeza nas saturações de 0,8%. O estudo de volatilização mostrou que os compostos do querosene são muito voláteis a partir da fase adsorvida, porém, os de natureza aromática são volatilizados mais rapidamente (duas horas) do que os de natureza alifática (até 16 horas). Quanto aos estudos do transporte, a contaminação pela fase vapor só é significativa após o cessamento da fase líquida. Nos testes com teor de umidade acima de 4%, o querosene perde sua capacidade de retenção, fazendo com que a fase líquida penetre no solo mais profunda e rapidamente, ao passo que a fase vapor é totalmente inibida. O estudo também abordou o movimento vertical do querosene na coluna de solo, sendo que a capilaridade foi o parâmetro atuante contra a direção da gravidade. Nesse caso, segundo os autores, o teor de umidade também influenciou a taxa de subida de vapores, pois quanto mais altos os teores, menores foram estas taxas.

Em estudo sobre a migração de DNAPL em subsuperfície, Kamon et al. (2003) desenvolveram experimentos para melhor observar e estudar as relações entre a permeabilidade (k), grau de saturação (S_r) e pressão capilar (p). Essa relação k - S_r - p se refere às curvas de retenção da água ou também à relação entre a saturação e a pressão (S_r - p), obtidas experimentalmente e analiticamente pelos modelos empíricos de van Genuchten (1980) e de Brooks-Corey (1964). Os equipamentos utilizados no estudo em questão foram desenvolvidos para o sistema imiscível de fluxo bifásico (água-DNAPL) os quais, basicamente, consistem em uma coluna acoplada a tensiômetros hidrofóbicos e hidrofílicos (para medição da pressão de poro do DNAPL e da água respectivamente) e também a sondas de condutividade elétrica (Figura 4.2-5). Como mistura contaminante foram usados o *Hydrofluoroether*, HFE-7100 (HFE), e o *Performance Fluid*, PF-5080 (PF), ambos líquidos produzidos pela 3MTM. A amostra utilizada foi uma areia (*Toyoura sand*) com porosidade de 0,38, e os experimentos foram conduzidos em sistemas bifásicos (ar-água e água-DNAPL). A obtenção do grau de saturação foi realizada a partir de investigação com sondas elétricas nos dois sistemas bifásicos citados acima. As relações entre o grau de saturação e pressão capilar para água-ar e água-DNAPLs obtidas experimentalmente foram plotadas na Figura 4.2-6, enquanto na Figura 4.2-7 estão as mesmas curvas obtidas pelos métodos de (a) van Genuchten (1980) e (b) Brooks-Corey (1964), respectivamente.

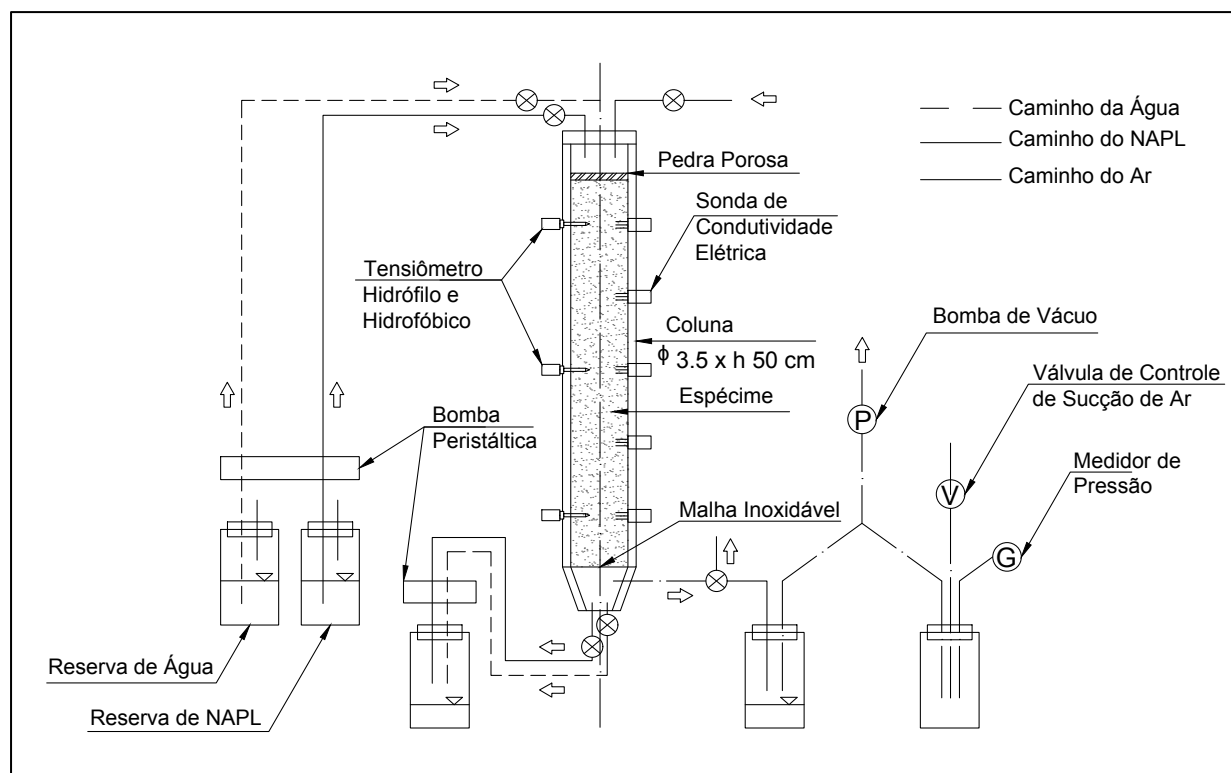


FIGURA 4.2-5 – Aparato para teste multifásico em colunas, retirado de Kamon et al. (2003)

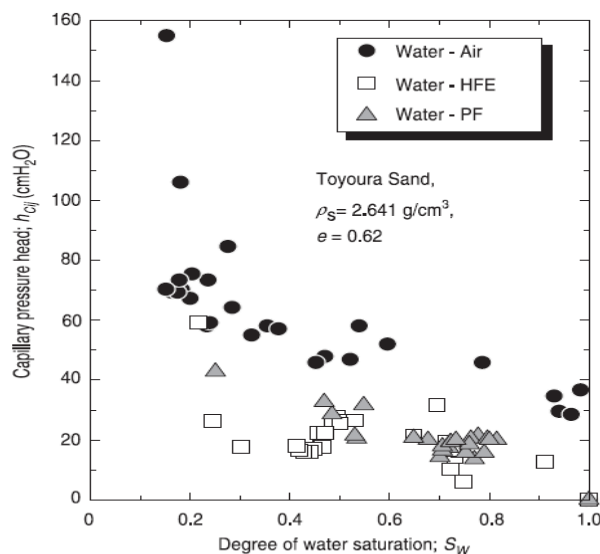


FIGURA 4.2-6 – Curvas saturação x pressão capilar, retirado de Kamon et al. (2003)

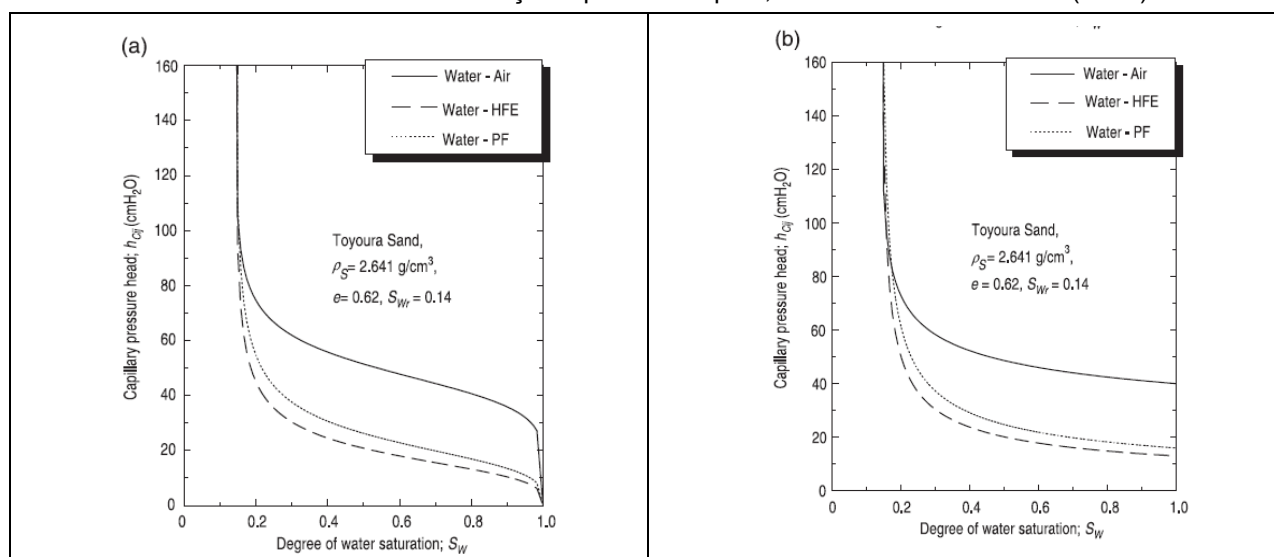


FIGURA 4.2-7 - Curvas obtidas pelos métodos de (a) van Genuchten (1980); e (b) Brooks-Corey (1964)

Ainda, segundo os autores, quando comparados os valores obtidos analiticamente com os valores obtidos experimentalmente, os segundos foram ligeiramente mais altos. Os autores destacam que esses valores não são absolutos, mas que a tendência crescente da permeabilidade relativa da água (ou da tendência decrescente do DNAPL) é motivada pelo aumento do grau de saturação. De forma geral, o modelo desenvolvido se mostrou suficiente para medição da condutividade elétrica dos poros e, assim, obter as curvas k-S-p. Adicionalmente, a excelente correlação dessas curvas mostrou que o uso dos tensiômetros no aparato foi importante.

Nouri et al. (2014) avaliaram quantitativamente algumas propriedades hidráulicas de diferentes solos para fluidos como petróleo, querosene, diesel e gasolina, com objetivo de determinar as curvas de retenção em água em diversos tipos de porosidades. Outro objetivo foi o de estimar quantitativamente parâmetros hidráulicos a partir de modelos de retenção como os de Brooks-Corey (1964), Campbell (1974) e Van Genuchten (1980) em curvas de retenção. Foram utilizados para o modelamento o grau de saturação, a saturação residual, o conteúdo líquido na saturação, o inverso da pressão de vapor, a distribuição da porosidade, a pressão capilar e a pressão do fluido no solo. Para os experimentos foram utilizados quatro tipos de solos, detalhados na Tabela 4.2-4 (areia do Golfo Pérsico, lama arenosa, lama siltosa e argila siltosa).

TABELA 4.2-4 – Propriedades físicas dos solos utilizados no experimento desenvolvido por Nouri et al. (2014)

Meio poroso	Areia	Silte	Argila	Porosidade
	%	%	%	%
Areia do Golfo Pérsico	100	0	0	38,5
Lama arenosa	62,7	26,67	10,6	49
Lama siltosa	31,8	60	8,2	51
Argila siltosa	8,9	45,55	45,55	58

Para a areia do Golfo Pérsico, as curvas de retenção baseada nos três modelos citados acima demonstraram comportamento semelhante para a gasolina, diesel e querosene, porém, a curva do petróleo foi um pouco diferente do que a dos outros fluidos, sua declividade e valores da entrada de ar foram maiores, relacionado à diminuição dos parâmetros de distribuição dos tamanhos de poros (Figura 4.2-8). Para a lama arenosa e lama siltosa, as curvas realizadas pelos três modelos foram semelhantes entre si e mostraram que o petróleo nessa porosidade também é mais retido do que os outros NAPLs. Os autores concluíram que, para o petróleo, provavelmente devido a sua maior porcentagem de componentes asfálticos, ocorre o aumento da viscosidade e, por isso, este é mais retido do que os outros contaminantes no meio poroso. Para o último tipo de solo, os resultados não foram significantes.

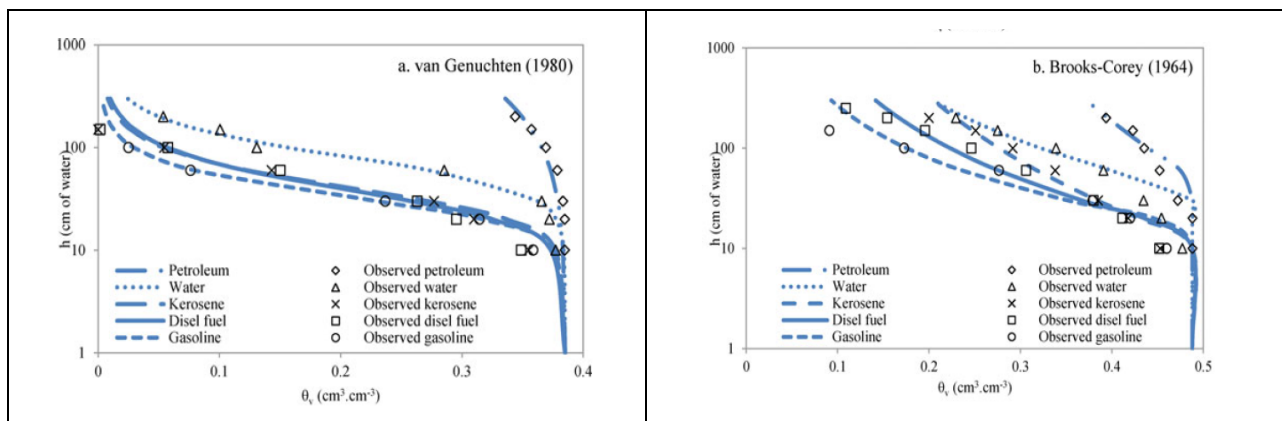


FIGURA 4.2-8 - Curvas obtidas pelos métodos de Brooks-Corey (1964), Campbell (1974) e van Genuchten (1980)

Considerando as curvas apresentadas na Figura 4.2-8, pode-se observar que a comparação das curvas de retenção modeladas com as curvas obtidas experimentalmente indica que o modelo de van Genuchten (1980) é relativamente eficaz para todos os tipos de solo, apesar de subestimar um pouco os dados experimentais, enquanto que os outros dois modelos tendem a superestimá-los. De modo geral, as estatísticas revelam que o modelo de van Genuchten (1980) dá as melhores estimativas de curvas de retenção solo-contaminante.

4.2.3 Características físico-químicas

As características físico-químicas dos COV são determinantes para o entendimento de seu transporte como contaminantes no meio físico subterrâneo. Considerando o transporte advectivo e difusivo de vapores de COV ao longo da zona não saturada, é fundamental o conhecimento de parâmetros como da massa específica, pressão de vapor, concentração de saturação na fase gasosa, coeficientes de difusão no ar e na água, constante da lei de Henry, solubilidade e coeficiente de partição (COTEL et al., 2011).

Massa Específica

A massa específica de um material é dada pela sua massa dividida pelo volume que ocupa, sendo sua unidade $Kg.m^{-3}$ ou $g.cm^{-3}$. A massa específica pode ser utilizada para definir a densidade relativa, a qual indicará se um material é mais ou menos

denso que outro. Comumente utiliza-se a água como referencial para líquidos e oxigênio como referencial para gases (US. EPA, 2017).

A massa específica auxiliará no entendimento do fluxo controlado por densidade (*density-driven airflow*) em meio não saturado, no qual COV menos densos tenderão a serem transportados na direção da superfície do terreno contaminado, porções mais superiores da zona não saturada, enquanto que compostos mais densos se deslocarão na direção da franja capilar e zona saturada, tendendo a contaminar preferencialmente estas regiões em subsuperfície (BEJAN, 1984).

A Tabela 4.2-5 resume alguns valores de massa específica e de densidade para alguns dos principais compostos derivados do petróleo.

TABELA 4.2-5 – Valores da massa molar e massa específica de compostos encontrados em combustíveis derivados de petróleo, modificado de US. EPA, 2017

Composto	Massa molar (g/mol)	Massa específica (g/cm ³)
Benzeno	78,11	0,877
Tolueno	92,14	0,862
Etilbenzeno	106,17	0,863
Xilenos	110,00	0,860
Fenantreno	178,23	1,180
MTBE	88,00	0,740
Pireno	202,26	1,271
Benzopireno	252,32	1,240
Antraceno	178,24	1,280
Naftaleno	128,18	1,025
Benzoantraceno	228,30	1,274
Etanol	120,15	0,789

Pressão de Vapor

As moléculas de uma substância em estado líquido estão em constante atividade, propiciando a evaporação em sua superfície. O vapor gerado pode então exercer uma pressão sobre o seu líquido, iniciando um equilíbrio dinâmico entre evaporação e condensação. A pressão gerada pelo vapor sobre a superfície de um líquido é a pressão de vapor ou também, pressão máxima de vapor (quando em equilíbrio), a qual

depende principalmente da temperatura. Como a pressão de vapor de um líquido é dependente das forças que mantêm suas moléculas juntas, quanto maior a temperatura, maior a energia disponível no sistema e, por isso, a pressão de vapor tende a aumentar com a temperatura (THIBODEAUX e MACKAY, 2011).

Compostos com uma natureza química mais volátil possuem maiores pressões de vapor e, conseqüentemente, menores temperaturas de ebulição. Para volatilidade da gasolina é comum o uso do termo pressão de vapor Reid, que define a pressão de vapor exercida pelo líquido a 37.8 °C (ASTM, 1999; US. EPA, 2015). A Tabela 4.2-6 resume alguns valores da pressão de vapor em *mmHg* para determinados compostos derivados do petróleo.

TABELA 4.2-6 – Valores da pressão de vapor para alguns compostos encontrados em combustíveis derivados de petróleo. Modificado de US. EPA, 2017

Composto	Pressão de vapor (mmHg)	Composto	Pressão de vapor (mmHg)
Benzeno	94,8	Pireno	4,50E-06
Tolueno	28,4	Benzopireno	5,49E-09
Etilbenzeno	9,6	Antraceno	6,53E-06
Xilenos	7,99	Naftaleno	8,50E-02
Fenantreno	1,21E-04	Benzoantraceno	2,10E-07
MTBE	250	Etanol	0,25

Concentração de Saturação na Fase Vapor

A concentração de saturação da fase vapor, $C_{sat,vap}$, representa a concentração máxima na qual o COV permanecerá na fase vapor conforme equação (4). Após o atingimento da $C_{sat,vap}$, a transferência de massa do composto da fase vapor na zona não saturada para outras fases dependerá dos coeficientes de partição descritos a seguir (ASTM, 2002; JURY et al., 1983).

$$C_{sat,vap} \left[\frac{\mu g}{m^3 - ar} \right] = \frac{P_v}{760 mmHg/atm} \times \frac{PM}{RT_{amb}} \times 10^6 \left[\frac{\mu g}{g/L} \right] \quad (4)$$

P_v é a pressão de vapor do composto, PM é o peso molecular do composto, R a constante dos gases ideais ($0,08206 \frac{atm-L}{g-mol-K}$), T_{amb} a temperatura ambiente ($K = 293$).

Coeficiente de Partição

Os coeficientes de partição ou coeficientes de distribuição são parâmetros representados pela razão de um composto miscível e duas substâncias imiscíveis (de baixa solubilidade). Logo, é utilizado para descrever a distribuição de um composto químico entre dois meios.

O coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) é a razão entre a relação da concentração em equilíbrio de um composto orgânico em fase octanol sobre a concentração em equilíbrio desse mesmo composto na água. É definido pela fórmula (5).

$$K_{ow} = \frac{C_o}{C} \quad (5)$$

C_o é a concentração em fase octanol ($mg.L^{-1}$.) e C a concentração em água ($mg.L^{-1}$.).

O coeficiente de partição solo-água (K_d) indica a facilidade ou tendência do composto em ser adsorvido pelo solo ou partículas (sedimentos). É descrita como a razão entre a concentração da substância no solo (C_s) em $mg.kg^{-1}$, pela concentração na fase aquosa (C_w) em $mg.L^{-1}$ conforme equação (6).

$$K_d = \frac{C_s}{C_w} \quad (6)$$

O coeficiente de partição de carbono orgânico (K_{oc}), que mede a tendência de um composto orgânico em ser adsorvido pela fração de carbono orgânico no solo, pode ser calculado pela razão entre a concentração ($mg.kg^{-1}$) adsorvida (C_c) por C_w , ou pela razão entre K_d e a fração de carbono orgânico no solo (f_{oc}) conforme equação (7).

$$K_{oc} = \frac{C_c}{C_w} \text{ ou } K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} \quad (7)$$

A Tabela 4.2-7 resume alguns valores de coeficientes de partição para compostos derivados do petróleo.

TABELA 4.2-7 – Valores de solubilidade em água para alguns compostos encontrados em combustíveis derivados de petróleo. Modificado de US. EPA, 1995; US. EPA, 2017

Composto	Kd (para foc = 0,01 g-C/g-solo)	Log Kow	Koc (L/Kg)
Benzeno	8,30E-01	2,13	145,8
Tolueno	3,00E+00	2,73	233,9
Etilbenzeno	1,10E+01	3,15	446,1
Xilenos	2,50E+00	3,16	382,9
Fenantreno	1,40E+02	-	-
MTBE	-	0,94	11,56
Pireno	3,80E+02	4,88	54340
Benzopireno	5,50E+04	6,13	587400
Antraceno	1,4+E+02	4,45	16360
Naftaleno	1,99E+01	3,3	1544
Benzoantraceno	1,38E+04	5,76	1,77E+05

Coeficientes de Difusão no Ar e na Água

O coeficiente de difusão (D) medido em $m^2.s^{-1}$ é o parâmetro que relaciona o fluxo e o gradiente de concentração para determinado fluido com uma concentração inicial até encontrar o equilíbrio dinâmico (estado estacionário ou *steady-state*). Sendo assim, este coeficiente descreve a facilidade de movimentação ou dispersão que o composto possui no meio ao qual está inserido até o equilíbrio. A Tabela 4.2-8 resume alguns valores dos coeficientes de difusão na água e no ar para compostos derivados do petróleo.

Outro conceito utilizado em estudos de contaminação em subsuperfície por COV é o coeficiente de difusão efetiva (D_{eff}). Esse coeficiente é dependente da primeira e da segunda lei de Fick.

A primeira lei de Fick é unidimensional e descreve que um fluxo de determinado composto (F) é resultante do produto entre o coeficiente de difusão e um gradiente de concentração ($\frac{dC}{dx}$) e possui sentido contrário a ele, conforme equação (8).

$$F = -D \frac{dC}{dx} \quad (8)$$

A segunda lei de Fick é uma equação derivada da primeira, que prevê a difusão de um composto em função do tempo (t). Unidimensionalmente é descrita pela equação (9).

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} \quad (9)$$

TABELA 4.2-8 – Valores dos coeficientes de difusão em ar e água para alguns compostos encontrados em combustíveis derivados de petróleo. Modificado de US. EPA, 2017

Composto	D^{ar} (cm ² /s)	$D^{água}$ (cm ² /s)
Benzeno	0,089534	0,0000103
Tolueno	0,0778039	9,2043E-06
Etilbenzeno	0,0684652	8,4558E-06
Xilenos	0,0685148	8,4641E-06
Fenantreno	0,0333333	7,70E-06
MTBE	0,0752672	8,5904E-06
Pireno	0,0277873	7,2479E-06
Benzopireno	0,0475831	5,5597E-06
Antraceno	0,0389732	7,8523E-06
Naftaleno	0,0604994	0,000008377
Benzoantraceno	0,0261138	6,7495E-06
Etanol	0,0780317	9,1174E-06

Constante da Lei de Henry

A lei de Henry diz que a solubilidade de um gás é diretamente proporcional a sua pressão parcial P, levando em conta a constante de Henry (k_H) que varia com o composto orgânico (soluto), solvente e temperatura. A lei foi descrita para observação da solubilidade de gases em líquidos e a sua constante representa a razão entre a pressão de vapor de um componente A (p_A) sobre a fração molar desse mesmo componente (X_A) conforme equação (10). A constante de Henry é adimensional (THIBODEAUX e MACKAY, 2011).

$$K_h = \frac{p_A}{X_A} \quad (10)$$

Utiliza-se ainda o termo “soluções diluídas ideais” para quando o soluto obedece a lei de Henry e o solvente a lei de Raoult. Esta última enuncia que a pressão de vapor de uma solução (p_A) é igual ao produto entre a fração molar do componente A (X_A) e pressão de vapor puro do mesmo componente (P_A^*), conforme equação (11).

$$p_A = X_A * P_A^* \quad (11)$$

A Tabela 4.2-9 resume alguns valores da constante de Henry para alguns dos principais compostos derivados do petróleo.

TABELA 4.2-9 – Valores da constante de Henry (adimensional) para alguns compostos encontrados em combustíveis derivados de petróleo. Modificado de US. EPA, 2017

Composto	Constante de Henry	Composto	Constante de Henry
Benzeno	0,2269011	Pireno	0,0004865
Tolueno	0,2714636	Benzopireno	0,0000187
Etilbenzeno	0,3221586	Antraceno	0,0022731
Xilenos	0,2710548	Naftaleno	0,0179886
Fenantreno	0,25	Benzoantraceno	0,0004906
MTBE	0,0239984	Etanol	6,746E-10

Em estudos de transportes de vapores de COV em meio não saturado, a constante de Henry (K_h) pode ser modificada para a constante efetiva de Henry (H_{eff}), a qual será dependente da constante dos gases ideais ($R = 0,08206 \frac{atm-L}{g-mol-K}$), temperatura ambiente ($K = 293$) e a fração de compostos químicos não ionizáveis na água ($UF = 1 \frac{g-mol}{g-mol}$), conforme equação (12).

$$H_{eff} = \left(\frac{K_h}{RT_{amb}} \times 10^3 \frac{L}{m^3} \right) UF \quad (12)$$

Solubilidade

A solubilidade é a propriedade que mostra a capacidade ou intensidade de um composto químico em ser dissolvido em outro. De forma geral, utiliza-se o termo soluto (ou dispersor) para a substância que será dissolvida; e o termo solvente (dispersante) para a substância que permite ao soluto se distribuir no meio. A proporção entre soluto (líquido ou gasoso) e o solvente, bem como a pressão e temperatura, são fatores que influenciam no grau de solubilidade específico para cada substância. Outro fator que influencia na solubilidade são as forças de atração intermolecular, que são as forças atrativas entre as moléculas do soluto e do solvente. Se a força de atração intermolecular do soluto for menor que as forças intermoleculares entre soluto e

solvente, a dissolução poderá ocorrer mais facilmente (THIBODEAUX e MACKAY, 2011).

Considerando processos de contaminação por COV derivados de petróleo associados à gasolina e ao diesel, o processo de solubilização ocorrerá entre os compostos orgânicos presentes na mistura inicial contaminante e a água intersticial presente na matriz do solo não saturado, além da água subterrânea presente na zona saturada. O grau de solubilidade deverá variar de insolúvel até totalmente solúvel para os diferentes compostos orgânicos presentes na mistura inicial contaminante (THIBODEAUX e MACKAY, 2011).

Compostos orgânicos derivados de petróleo tendem a ter baixos graus de solubilidade, formando altos valores para o coeficiente de partição ar-água. Logo, quando esses compostos se encontram em fase dissolvida, tendem a gerar altas concentrações de fase vapor na zona não saturada do solo (KIM et al., 2001).

A Tabela 4.2-10 resume alguns valores de solubilidade para alguns dos principais compostos derivados do petróleo.

TABELA 4.2-10 – Valores de solubilidade em água para alguns compostos encontrados em combustíveis derivados de petróleo. Modificado de US. EPA, 2017

Composto	Solubilidade em água (mg/L)	Composto	Solubilidade em água (mg/L)
Benzeno	1,8 E+03	Pireno	1,40E-01
Tolueno	5,30E+02	Benzopireno	1,60E-03
Etilbenzeno	1,70E+02	Antraceno	4,30E-02
Xilenos	1,10E+02	Naftaleno	3,10E+01
Fenantreno	1,60E+00	Benzoantraceno	9,30E-03
MTBE	5,10E+04	Etanol	1,00E+06

4.3 Vapores na Zona não Saturada

Nos últimos anos, vários pesquisadores tem se dedicado ao entendimento científico do transporte, comportamento e atenuação de compostos orgânicos voláteis (COV) ao longo da zona não saturada do solo, a partir de fontes de contaminação localizadas em

subsuperfície. Trabalhos científicos como os desenvolvidos por Jury et al. (1985), Sleep e Sykes (1989), Baehr e Carapcioglu (1987), e Abriola e Pinder (1985) serão tratados nesta revisão, pois estudaram esses fenômenos pelo desenvolvimento e aplicação de modelos matemáticos, combinados a estudos de bancada em laboratório e monitoramento de campo (*in-situ* na área contaminada) para avaliação de fenômenos de advecção e difusão de vapores de COV.

Conforme definido por Fetter (1999), a advecção de vapores no solo é o processo de transporte induzido segundo o gradiente de pressão do vapor na zona não saturada, a permeabilidade do solo ao ar, a massa específica do COV e sua viscosidade dinâmica. Hillel (1980) apresenta o fluxo de ar presente no solo de acordo com a lei de Darcy, conforme equação (13):

$$q_m = - \left(\frac{\rho_{ar} \times k_{ar}}{\eta_{ar}} \right) \frac{dP}{dx} \quad (13)$$

q_m é o fluxo do ar por advecção ($ML^{-2}T^{-1}$), ρ_{ar} a massa específica do ar (ML^{-3}), k_{ar} a permeabilidade ao ar (L^2), η_{ar} a viscosidade específica do ar ($ML^{-1}T^{-1}$) e $\frac{dP}{dx}$ o gradiente de pressão do ar no solo ($ML^{-2}T^{-2}$). A equação (13) pode ser modificada para expressar o fluxo por advecção de vapor um determinado COV na zona não saturada do solo, de acordo com a equação (14):

$$q_{vapor} = - \left(\frac{\rho_{cov} \times k_{ar}}{\eta_{cov}} \right) \frac{dP}{dx} \quad (14)$$

Nela, q_{vapor} é o fluxo de vapor por advecção ($ML^{-2}T^{-1}$); ρ_{cov} , a massa específica do COV (ML^{-3}); k_{cov} , a permeabilidade ao ar do COV (L^2); η_{cov} , a viscosidade específica do COV ($ML^{-1}T^{-1}$); e $\frac{dP}{dx}$, o gradiente de pressão do ar no solo ($ML^{-2}T^{-2}$).

Fetter (1999) definiu a difusão de vapores no solo como sendo o processo de transporte, induzido pelo gradiente de concentração do vapor na zona não saturada de regiões mais concentradas para regiões menos concentradas.

A lei de Fick estabelece que o fluxo por difusão de um composto em um fluido é diretamente proporcional ao gradiente de concentração desse composto no fluido, e pode ser expresso em um sistema unidimensional para representar o fluxo molecular J_i

(mol/m²·s) do composto *i* (equação 15), ou o fluxo de massa F_i (kg/m²·s) deste composto (equação 16):

$$j_i = -D_o^i \frac{dC_i}{dx} \quad (15)$$

j_i é o fluxo molecular por difusão ($ML^{-2}T^{-1}$); D_o^i é o coeficiente de difusão efetiva (L^2T^{-1}), $\frac{dC_i}{dx}$, o gradiente de concentração (ML^{-4}).

$$F_i = -D_o^i \rho_f \frac{dw_f^i}{dx} \quad (16)$$

F_i é o fluxo de massa por difusão ($ML^{-2}T^{-1}$); D_o^i é o coeficiente de difusão efetiva (L^2T^{-1}); ρ_f , densidade do fluido (ML^{-3}); $\frac{dw_f^i}{dx}$, o gradiente da fração de massa do composto *i* no fluido *f* (ML^{-4}).

A lei de Fick apresentada acima é a função do coeficiente de difusão D_o^i em fluidos livres a qual não corresponde à difusão efetiva de compostos em meios porosos, sendo sempre a segunda menor do que a primeira em função da presença da matriz sólida, que torna o percurso dos compostos mais tortuosos, limitando, desta forma, a capacidade de difusão desses compostos. Autores como Hassanizadeh (1986) e Falta et al., (1989) utilizam a equação (16) modificada a partir da lei de Fick para o cálculo do fluxo de vapor de COV por difusão em função do coeficiente de difusão, conteúdo volumétrico de ar que pode ser obtido a partir do grau de saturação do solo, tortuosidade e gradiente de concentração do vapor no solo, conforme equação (17):

$$j_d = -a D_o \theta_{ar} (\theta_T^{1/3} \times (1 - S_w)^{7/3}) \frac{dC}{dx} \quad (17)$$

onde j_d é o fluxo de vapor por difusão ($ML^{-2}T^{-1}$); D_o é o coeficiente de difusão (L^2T^{-1}); a , a constante de proporcionalidade do vapor; θ_{ar} , o conteúdo volumétrico de ar na zona não saturada (L^3L^{-3}); $(\theta_T^{1/3} \times (1 - S_w)^{7/3})$ o fator de tortuosidade do solo; θ_T é porosidade total do solo; S_w é a saturação de água no solo; e $\frac{dC}{dx}$, o gradiente de concentração do COV no solo (ML^{-4}).

4.3.1 Processos de advecção e difusão

Segundo Choi et al. (2002), algumas pesquisas têm apontado que as concentrações de vapores de COV na zona não saturada acima de aquíferos contaminados aumentam linearmente com a profundidade, apontando, segundo o autor, a difusão como mecanismo principal para o transporte destes contaminantes em fase vapor, nesse compartimento do meio-físico. Sendo assim, procedimentos de campo e testes em laboratório têm se limitado a considerar a difusão como o mecanismo predominante de transporte ao longo da zona não saturada. Entretanto, alguns estudos investigam a possibilidade de que - em condições específicas de equilíbrio induzidas, principalmente, por mudanças na pressão atmosférica - o fluxo de vapores de COV na zona não saturada pode ser predominantemente advectivo (ex. FALTA et al., 1989; MENDOZA e FRIND, 1990a e 1990b), associado ao fluxo controlado por pressão (*pressure-driven airflow*).

Vários estudos têm demonstrado que a difusão de vapores de COV associada a gradientes de concentração locais ou regionais é um importante mecanismo de transporte destes contaminantes em fase vapor, entre sua fonte localizada no solo ou água subterrânea e a atmosfera (CURRIE, 1970; MARRIN e KERFOOT, 1988; FUENTES et al., 1991; SHONNARD e BELL, 1993; SMITH et al., 1996). A advecção desses vapores também ocorre como um importante mecanismo de transporte natural devido a fatores como infiltração de água, oscilação do nível d'água, mudanças na pressão atmosférica e diferença de densidades entre diferentes vapores/gases. A relativa importância entre fluxo difusivo e advectivo em subsuperfície sob condições naturais foi estudado por Choi et al. (2002), demonstrando que, em condições específicas, o fluxo advectivo pode ser mais significativo quando comparado ao fluxo difusivo, entretanto, este último nunca será um componente insignificante considerando o fluxo total de vapores de COV. Na ausência de gradientes de pressão e temperatura na zona não saturada, vapores menos densos que o ar podem migrar para a superfície do solo, enquanto os mais densos que o ar podem migrar para a franja capilar, fenômeno descrito na literatura como fluxo controlado por densidade ou *density-driven airflow* (SLEEP e SYKES, 1989).

Considerando o fluxo por difusão um importante mecanismo de transporte de vapores de COV ao longo da zona não saturada, é fundamental o entendimento da influência

de características físico-químicas destes compostos como solubilidade de água, pressão de vapor e constante da lei de Henry. De igual importância é a avaliação das variações do fluxo por difusão, influenciada por diferentes características da matriz do solo como densidade, conteúdo volumétrico de água e ar, porosidade total, permeabilidade ao ar e espessura da zona não saturada. A avaliação adequada do fluxo de misturas de vapores de COV requer o conhecimento detalhado da pressão de saturação vapor, pressão relativa associada a variações de pressão atmosférica, variações de permeabilidade, bem como conhecimento das heterogeneidades e anisotropias do meio físico não saturado (SLEEP e SYKES, 1989).

Em estudo desenvolvido por Choi et al. (2002) para o entendimento do fluxo de vapores de tricloroeteno (TCE) ao longo da zona não saturada, induzido por variações na pressão barométrica, foram realizadas medidas de campo e modelamento matemático unidimensional com o propósito de simular e comparar o fluxo difusivo e advectivo em uma área localizada em Picatinny Arsenal, em New Jersey, nos EUA. As medidas em campo de conteúdo volumétrico de água, pressão de vapores no solo e temperatura foram realizadas em duas profundidades ao longo da zona não saturada e em três eventos distintos (agosto de 1996, outubro de 1996 e agosto de 1998), sendo as diferenças entre a pressão atmosférica e a medida em subsuperfície maiores que 70 Nm^{-2} , indicando que a pressão de vapor mudou significativamente, seguindo as mudanças de pressão atmosférica. A permeabilidade ao vapor na zona não saturada foi estimada a partir de amostras indeformadas de solo, teste de bombeamento no campo e modelamento matemático unidimensional em estado transiente e corresponderam a $3,5 \times 10^{-14} \text{ m}^2$ (agosto de 1998), $3,9 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ (agosto de 1996) e $1,5 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ (outubro de 1996). O coeficiente de difusão efetiva foi calculado considerando a variação de conteúdo volumétrico de água em amostras indeformadas de solo e modelamento matemático (BARTELT-HUNT e SMITH, 2002), resultando nos seguintes valores: $4,31 \times 10^{-8}$ e $5,62 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para a camada superior do solo e $5,72 \times 10^{-7}$ e $4,26 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para camada inferior, considerando os monitoramento de agosto de 1996 e outubro de 1996, respectivamente. Os cálculos para o monitoramento de agosto de 1998 indicaram valores de $6,17 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Os resultados do estudo mostraram que altos conteúdos volumétricos de água na zona não saturada correspondem a baixas permeabilidades do vapor e baixos coeficientes de difusão efetiva. Para dois dos três períodos de monitoramento, o fluxo por difusão foi

significativamente maior que o fluxo advectivo ao longo do tempo, sendo que para o evento no qual o fluxo advectivo predominou - ambos tiveram magnitudes semelhantes. A análise de sensibilidade do modelamento indicou que o fluxo por difusão foi incrementado substancialmente com o aumento do conteúdo de ar na zona não saturada próxima à superfície do solo, em que o fluxo por advecção foi insignificante. A Figura 4.3-1 apresenta os gráficos desenvolvidos pelo autor para comparar os fluxos advectivo e difusivo no estudo em questão.

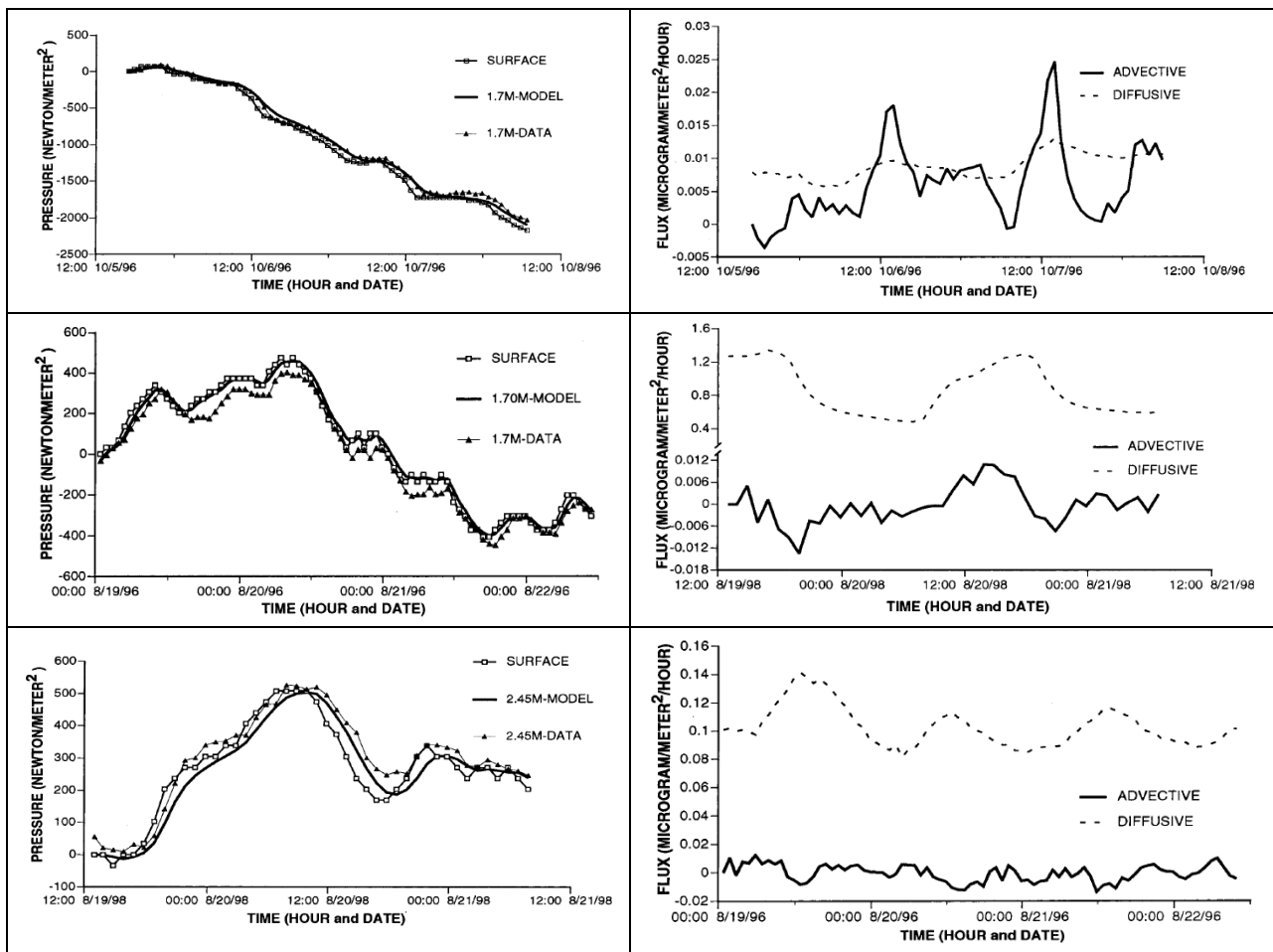


FIGURA 4.3-1 – Comparação de fluxos advectivo e difusivo ao longo de um determinado período de monitoramento em campo de uma área contaminada por tricloroeteno (modificado de Choi et al., 2002)

Reinecke e Sleep (2002) mediram o coeficiente de difusão de Knudsen para diferentes conteúdos volumétricos de água em experimento realizado em solo siltoso. Os autores observaram que o coeficiente de Knudsen variou de $4,4 \times 10^{-3}$ para $1,0 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ como consequência da diminuição do conteúdo volumétrico de água de 82% para 54%. O

coeficiente de Knudsen tem uma relação direta com o parâmetro da permeabilidade aos gases (cm^2) e com o fator de Klinkenberg (Pa). O estudo mostrou uma relação entre os parâmetros em função da saturação - o parâmetro de Klinkenberg demonstrou ser diretamente proporcional ao coeficiente de Knudsen, conforme apresentado na Tabela 4.3-1. Foi realizada a comparação entre os resultados obtidos no experimento e coeficientes binários (difusão de Knudsen x difusão molecular), o que indicou uma transição do regime de difusão por Knudsen e o regime por difusão molecular em casos de altas saturações de água (>64%). Os resultados sugerem que o coeficiente de Knudsen tem implicações significantes no transporte de vapores orgânicos em siltes mais saturados e menos significância em materiais siltosos menos saturados. Para o experimento de bancada foi desenvolvido o aparato apresentado na Figura 4.3-2.

TABELA 4.3-1 – Apresenta os parâmetros de Klinkenberg (b), permeabilidade de gás (Bke) e coeficiente de Knudsen (Dk) para diferentes saturações (REINECKE e SLEEP, 2002)

$S_w, \%$	b,		Bke		Dk,	
	Pa	$\pm\%$	cm^2	$\pm\%$	cm^2/s	$\pm\%$
82	107,824	25,3	8.15E-13	19,8	4.44E-3	22,7
72	53,944	11,6	3.23E-12	4,9	9.52E-3	11,4
64	55,311	6	9.02E-12	3	2.63E-2	6,7
57	54,533	7,6	3.04E-11	4,4	1.00E-1	9
54	37,81	9,1	5.61E-11	3,1	1.30E-1	8,8
76	117,688	7,3	1.26E-12	8,3	6.64E-3	10,9

Obs.: leia-se 8,15E-13 como $8,15 \times 10^{-13}$.

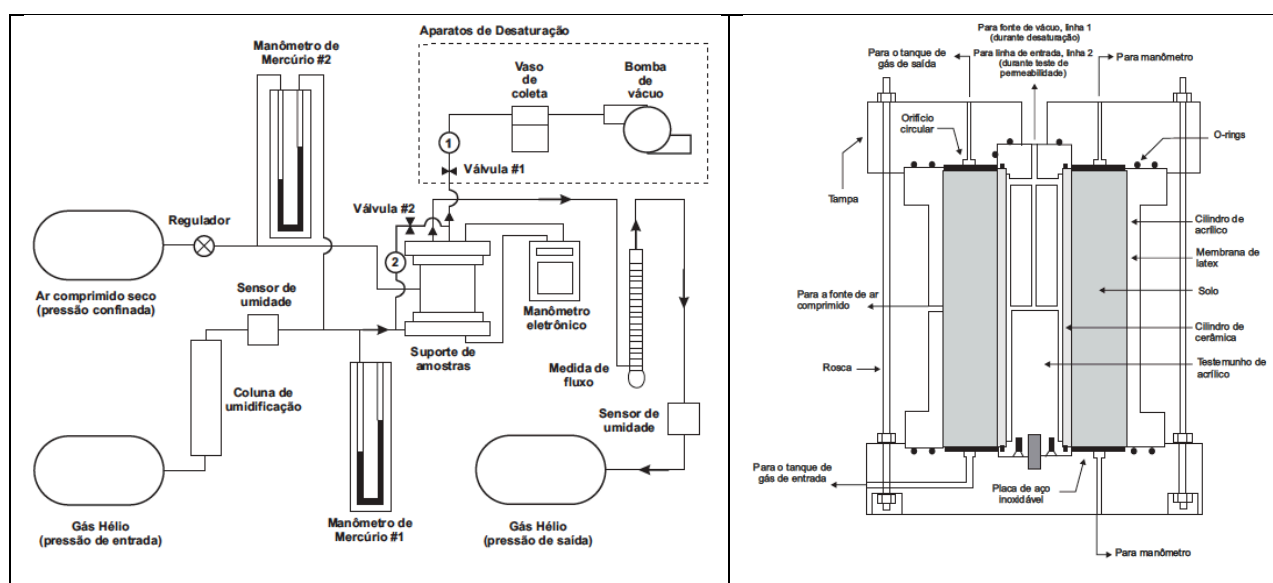


FIGURA 4.3-2 – Aparato de bancada para medição de coeficiente de difusão (modificado de Reinecke e Sleep, 2002)

Aachib (2002) desenvolveu um método experimental em laboratório utilizando células de difusão associadas a métodos analíticos e numéricos de cálculo, com o objetivo de quantificar o coeficiente de difusão efetiva de oxigênio ao longo de materiais utilizados na construção de coberturas impermeáveis em pilhas de estéril de mineração que possuíam drenagem ácida. O experimento avaliou diferentes graus de saturação até a completa saturação. O material testado foi saturado e compactado em uma célula de teste até que se obtivesse a porosidade e grau de saturação desejados. Neste experimento, foi utilizada a equação (18) para o cálculo do coeficiente de difusão efetiva a partir dos resultados do experimento apresentado nas Figuras 4.3-3 e 4.3-4. A equação (18) é a transformação de Laplace e foi implementada no software MATLAB, a qual também é utilizada pelo software POLLUTE (ROWE et al., 1994) para modelamento de transporte de soluto em meio poroso. Os resultados do estudo demonstraram boa correlação entre os coeficientes de difusão efetiva experimentais e analíticos até 90% de saturação em água (ou para coeficientes de difusão efetiva maiores ou iguais do que $1.E-09 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) para porosidade de 0,4 e 0,8.

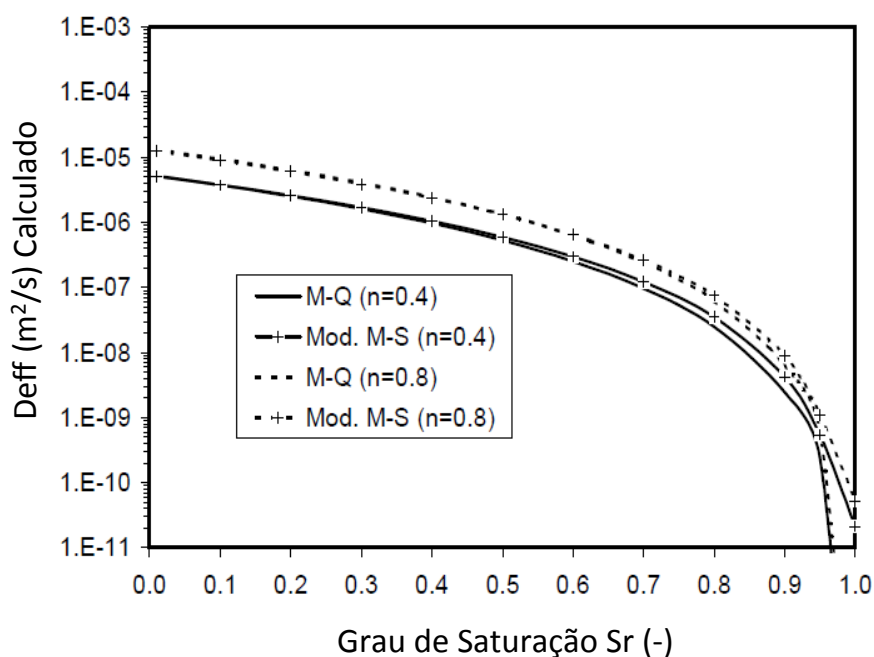


FIGURA 4.3-3 – Correlação entre os coeficientes de difusão analíticos com os graus de saturação, porosidade e modelos (M-Q e M-S) (AACHIB, 2002)

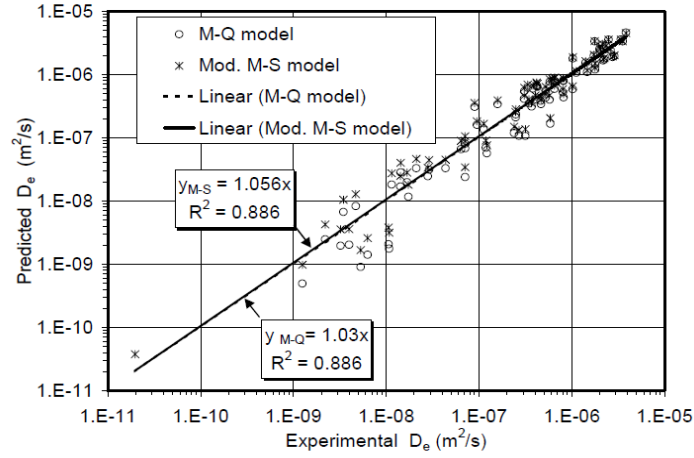


FIGURA 4.3-4 – Correlação dos coeficientes de difusão efetiva obtidos numericamente com os experimentais. Notar a boa correlação conforme a menor saturação em água (AACHIB, 2002)

$$C_i = \left(\frac{C}{C_0}\right)_{\eta=-1} = \frac{1}{1+\frac{1}{\gamma}+\frac{2}{\beta}} + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{A(\alpha_j)}{B(\alpha_j)} \exp(-\alpha_j^2 \xi) \quad (18)$$

C é a concentração normalizada (C/C_0); C_i é a concentração no reservatório inicial, $A = \frac{\alpha_j^2}{\gamma} + \frac{\gamma}{\beta^2}$, $B = \alpha_j^4 \frac{\beta}{\gamma} + \alpha_j^2 \left(\frac{1}{\gamma\beta} + \frac{\gamma}{\beta} + \frac{1}{2\gamma} + \frac{1}{2} \right) + \frac{\gamma}{\beta^2} + \frac{\gamma}{2\beta^2} + \frac{1}{2\beta^2}$, $\tan(2\alpha_j) = \frac{\alpha_j \beta (1+\gamma)}{\alpha_j^2 \beta^2 - \gamma}$, $\xi = \frac{D_e}{\theta_{eq} L^2} t$, $\eta = \frac{z}{L}$, $\beta = \frac{H_i}{\theta_{eq} L}$, $\gamma = \frac{H_i}{H_e}$; D_e , o coeficiente de difusão efetiva, L , H_i e H_e as alturas do meio poroso, reservatório inicial e reservatório de coleta, respectivamente, conforme Figura 4.3-5.

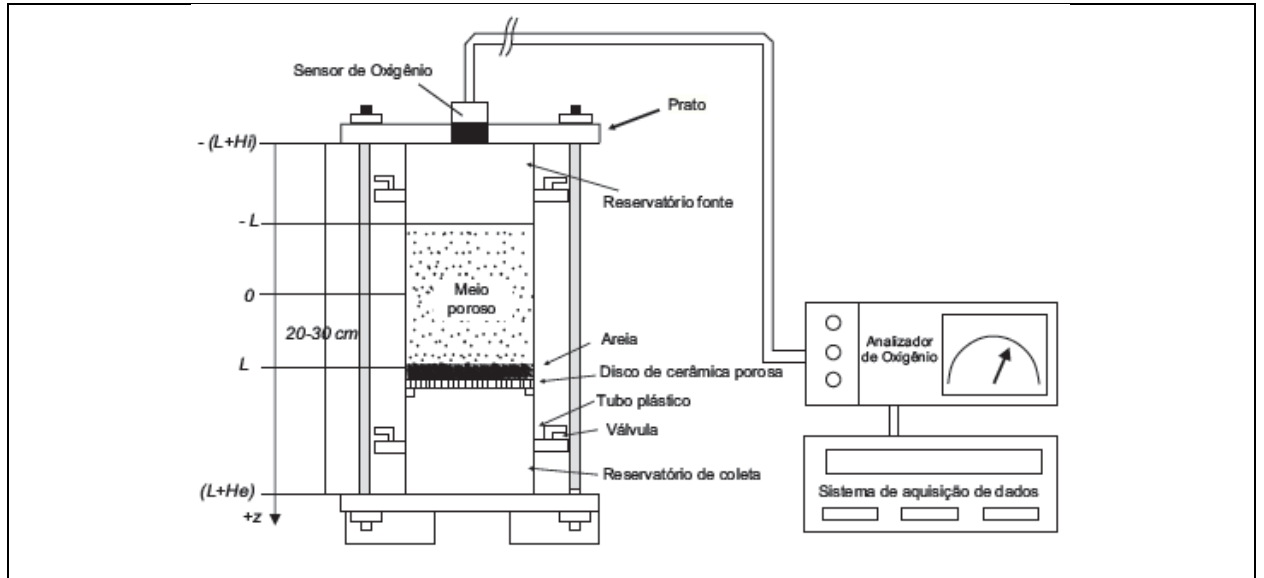


FIGURA 4.3-5 – Diagrama esquemático da célula de fluxo utilizada para medição de concentrações de oxigênio, adaptado de Aachib, 2002

Johnson e Perrott (1991) desenvolveram estudo associando dados de campo, laboratório e modelamento matemático para uma área composta por litologia de granulometria fina e alto conteúdo volumétrico de água na zona não saturada, com porosidade de 40%. Em laboratório, o coeficiente de difusão efetiva de vapores de hidrocarbonetos derivados de petróleo foi mensurado a partir de experimento em colunas de solo com alto conteúdo volumétrico de água (Figura 4.3-6) para o topo das quais foi estabelecido um fluxo constante de nitrogênio e, em intervalos regulares, este efluente era analisado por um cromatógrafo de gás automático. Concentrações desses hidrocarbonetos na faixa da gasolina (butano, hexano e benzeno), bem como CO_2 , CH_4 e O_2 foram quantificadas analiticamente a partir de amostras de vapores coletadas durante um ano, na zona não saturada, em um posto de serviços em operação na cidade de Portland (Oregon, EUA) - dados que indicaram uma baixa mobilidade desses compostos derivados de petróleo na fase vapor. A partir do modelamento matemático bidimensional (MENDOZA e FRIND, 1990a, 1990b) desenvolvido com base nos resultados dos estudos de campo e laboratório, foi possível concluir que a principal razão para a concentração relativamente estável dos hidrocarbonetos avaliados foi o fato de o transporte difusivo de vapores ter sido muito lento e o fluxo por difusão, baixo - provavelmente associado ao alto conteúdo de água no solo, que foi de cerca de 90% de saturação.

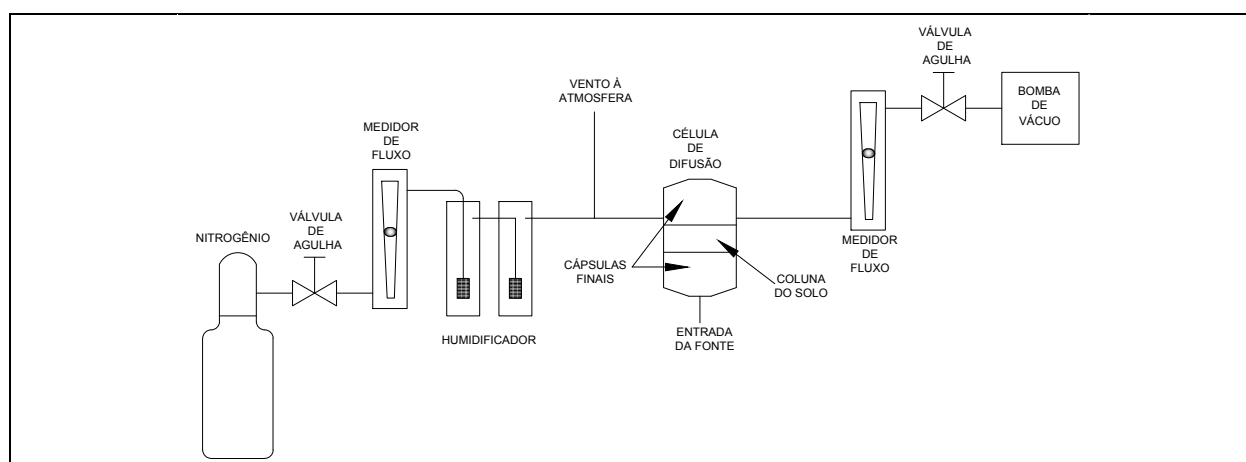


FIGURA 4.3-6 – Diagrama esquemático do experimento utilizado para medição do coeficiente de difusão efetiva, adaptado de Johnson e Perrott (1991)

Estudos realizados por Massmann e Farrier (1992) avaliaram a influência da variação temporal na pressão barométrica associada a padrões climáticos na distribuição de vapores de COV no solo, com base na utilização de equações de difusão para multicomponentes; e componente-específico, para difusão de Knudsen e de fluxo viscoso – equações discutidas em detalhe nas publicações de Alzaydi e Moore (1978) e Massmann (1989). Os resultados demonstraram que utilizando a equação (21) para multicomponentes, considerando um gradiente total de pressão de $0,05 \text{ mbar m}^{-1}$, o fluxo por difusão foi semelhante quando a zona não saturada é composta por areia. Para materiais com baixa permeabilidade como argila, ainda com gradiente total de pressão de $0,05 \text{ mbar m}^{-1}$, as equações (20) e (21) apontaram diferentes resultados para o fluxo por difusão, que serão mais significantes em contaminações onde os COV tenham maior pressão parcial e gradiente de pressão parcial de vapor. O estudo demonstra ainda que, à medida que a porosidade e permeabilidade do meio diminuem, os efeitos da difusão de Knudsen tornam-se mais significantes, sendo que a equação (19) para componente-específico apresenta resultados superestimados quando considerado permeabilidades na faixa de 10^{-12} a 10^{-13} cm^2 , correspondentes a argilas com baixa umidade e siltes muito finos. No estudo, o fluxo viscoso e o fluxo por difusão tiveram a mesma ordem de magnitude e o fluxo total calculado foi similar para multicomponentes e componente-específico. A equação (21) de Stefan-Maxwell também foi avaliada, sendo que os resultados demonstraram que essa aproximação é válida para uma faixa relativamente pequena de permeabilidades e gradientes de pressão, subestimando fluxos para materiais de alta permeabilidade como gradientes de pressão moderados e superestimando fluxos para materiais com baixa permeabilidade e com valores de difusão de Knudsen elevados. O estudo em questão conclui que flutuações na pressão barométrica podem causar transporte horizontal de vapores em meios heterogêneos e mudanças de pressão propagam mais rapidamente o COV em fase vapor ao longo de meios com altas permeabilidades.

O trabalho desenvolvido por Batterman et al. (1996) experimentou quatro técnicas para avaliação do fluxo difusivo, apresentadas na Figura 4.3-7, sendo três por meio de fluxo estacionário (A, B e C) e uma de fluxo transiente (D). As técnicas de fluxo estacionário testadas foram: A) coluna do solo com fluxo de ar umidificado constante no topo da coluna e reservatório líquido de mistura de COV em sua base; B) coluna de solo com fluxo de vapores de COV no topo da coluna e fluxo de ar umidificado em sua base; e

C) coluna de solo com fluxo de vapores de COV no topo da coluna e reservatório com sorvente em sua base. Nesses três primeiros testes foram medidas as concentrações de COV no efluente para determinação da taxa de difusão. A técnica de fluxo transiente (D) se assemelhou ao aparato (A), porém, nesse caso, o aparato é dotado de orifícios distribuídos verticalmente ao longo da coluna, permitindo a medição dos parâmetros por seções da coluna. Foi utilizada a 1ª lei de Fick para calcular a taxa de difusão de vapores no solo, considerando que, em fluxo estacionário, o conteúdo volumétrico de água (0, 20, 40, 60 e 80%), difusividade, pressão e temperatura são constantes e uniformes ao longo de toda a coluna de solo. Os resultados da técnica de fluxo transiente, por sua vez, consideram, além dos parâmetros acima mencionados, a sorção do contaminante em partículas do solo, difusão entre partículas, dissolução em moléculas de água. A conclusão é que o modelo baseado na técnica de fluxo estacionário com uso de sorvente na base é o mais indicado para os testes, uma vez que o fluxo e concentração de contaminante injetado podem ser facilmente controlados e monitorados. A concentração de saída do contaminante pode ser monitorada constantemente com o uso de equipamentos de ionização (fotoionização/PID ou chamas/FID), além de o fluxo único e constante de vapores de COV eliminar gradientes de pressão. Neste método, os coeficientes de difusão efetiva variaram de $2,0 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para baixo conteúdo de água, até $3,0 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ com teor de umidade de 80%, conforme apresentado na Figura 4.3-8. Nas demais técnicas de fluxo estacionário o reservatório da fase líquida de COV pode sofrer limitações de transferência de massa líquida para vapor, condensação de vapor e pode ser sensível a variações de temperatura. Adicionalmente, foi observado que o fluxo de ar em ambos os terminais das colunas dos experimentos gera diferenças de pressão em suas extremidades, podendo ocasionar o fluxo advectivo.

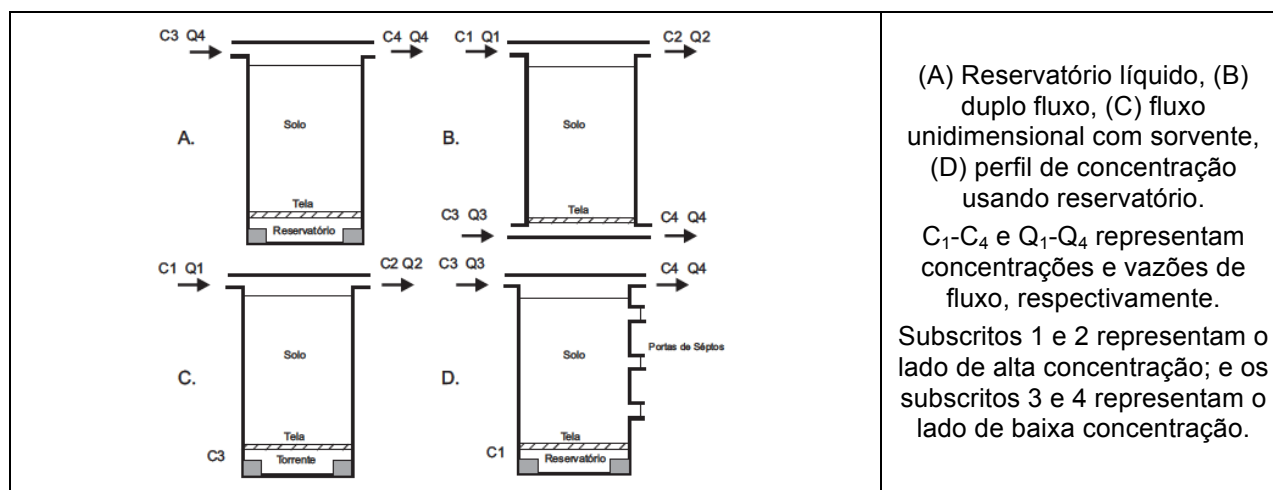


FIGURA 4.3-7 – Esquema das técnicas experimentais em estado estacionário e não estacionário para medir o coeficiente de difusão efetiva (modificado de Batterman et al., 1996)

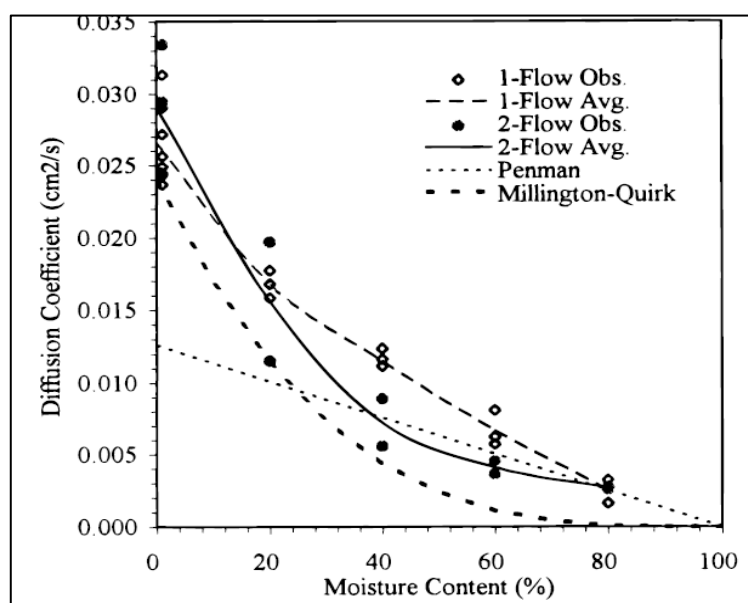


FIGURA 4.3-8 – Comparação entre os coeficientes de difusão efetiva obtidos pelos métodos propostos e também pelos métodos M-Q e P (BATTERMAN et al., 1996)

Bartelt-Hunt e Smith (2002) realizaram o cálculo do coeficiente de difusão efetiva para uma área localizada em Picatinny Arsenal, Estado de New Jersey, nos EUA, utilizando a equação (27) desenvolvida por Millington (1959). Para o estudo, foram coletadas amostras indeformadas de solo em diferentes profundidades (0,00-0,15; 0,53-0,69; 1,22-1,37; e 2,33-2,49 metros) para a medição da distribuição vertical do coeficiente de difusão efetiva, utilizando a técnica de bancada de fluxo unidimensional, em estado estacionário, desenvolvida por Batterman et al. (1996), apresentada na Figura 4.3-9. Os valores de coeficiente de difusão efetiva variaram de $5,3 \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ a $6,09 \times 10^{-6}$

m^2s^{-1} , com porosidade variando de 0,23 a 0,49. O estudo concluiu que a equação (27) forneceu resultados representativos quando considerados solos homogêneos com distribuição relativamente uniforme do tamanho de partículas. Outra abordagem do trabalho é a comparação entre os métodos analíticos para o cálculo do coeficiente de difusão efetiva, na qual é concluído que métodos como os de Penman, Currie e Millington funcionam bem para solos homogêneos, mas não tanto em solos heterogêneos. Adicionalmente, foi possível dizer que a técnica desenvolvida por Batterman et al. (1996) se mostrou satisfatória para medição do coeficiente de difusão efetiva e indicou que este é fortemente influenciado pelo conteúdo volumétrico de ar e porosidade do solo.

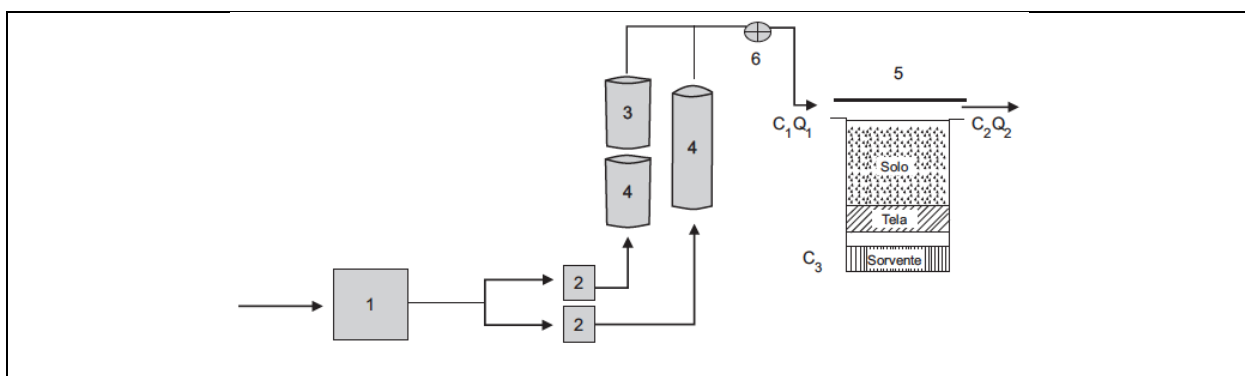


FIGURA 4.3-9 – Diagrama esquemático da técnica de bancada para medição do coeficiente de difusão de efetiva (adaptado de Bartelt-Hunt e Smith, 2002)

O estudo de Cotel et al. (2011) focou em quantificar o transporte difusivo vertical de tricloroeteno (TCE), em coluna montada com material de porosidade média e baixas saturações de água. O autor utilizou modelos numéricos de transporte para definir as curvas de líquido-gás do composto, com o propósito de avaliar o transporte deste composto em fase vapor. No experimento de bancada apresentado na Figura 4.3-10, foi utilizada uma coluna com areia média e duas saturações, sendo uma completamente seca e uma outra irreduzível. Foram realizados cinco experimentos com temperaturas variando em torno de 20°C e pressão em torno de 1,2 Pa, com fluxo em estado estacionário. As amostragens de vapor foram realizadas em intervalos específicos de tempo e em ambos os lados do cilindro, misturados com uma pequena quantidade de hexano e, finalmente, a concentração de vapor determinada por cromatografia de gás. O modelo matemático de transporte do TCE utilizado foi

baseado num sistema trifásico (ar, água e porosidade) de transporte e fluxo utilizando o software *COMSOL Multiphysics*.

A primeira sequência de testes considerou apenas o transporte difusivo, de maneira que os resultados obtidos experimentalmente e por simulações matemáticas apresentaram diferenças relativamente altas. Na segunda sequência, além da difusão, a advecção também foi considerada, sendo que os resultados simulados e experimentais se apresentaram mais próximos e bem correlacionados. Os coeficientes de difusão efetiva que foram ajustados se encontraram de acordo com os da literatura utilizada (BATTERMAN et al., 1996). Nos experimentos, o aumento da permeabilidade potencializou a advecção controlada por densidade e a diminuição da tortuosidade aumentou a permeabilidade ao gás. Os efeitos do aumento das constantes de Henry e dos coeficientes de partição não geraram variações significantes para o ajuste das curvas de simulação. Os autores concluíram que a concentração máxima de vapor do TCE se apresentou ligeiramente maior nos testes completamente secos (7%), representando apenas 75% da concentração inicial, sugerindo a forte influência do transporte vertical advectivo. Outra conclusão foi a de que, apesar de a saturação ter um papel fundamental nos experimentos em laboratório, nas condições naturais os resultados e conclusões irão variar devido aos coeficientes de difusão serem diferentes, mas também pela transferência de massa gás-líquido. O autor ainda conclui que o fato de não se considerar o transporte advectivo em áreas contaminadas com forte gradiente de densidade entre a pluma de contaminação e a franja capilar, pode levar a uma superestimação do fluxo de massa vertical de vapores.

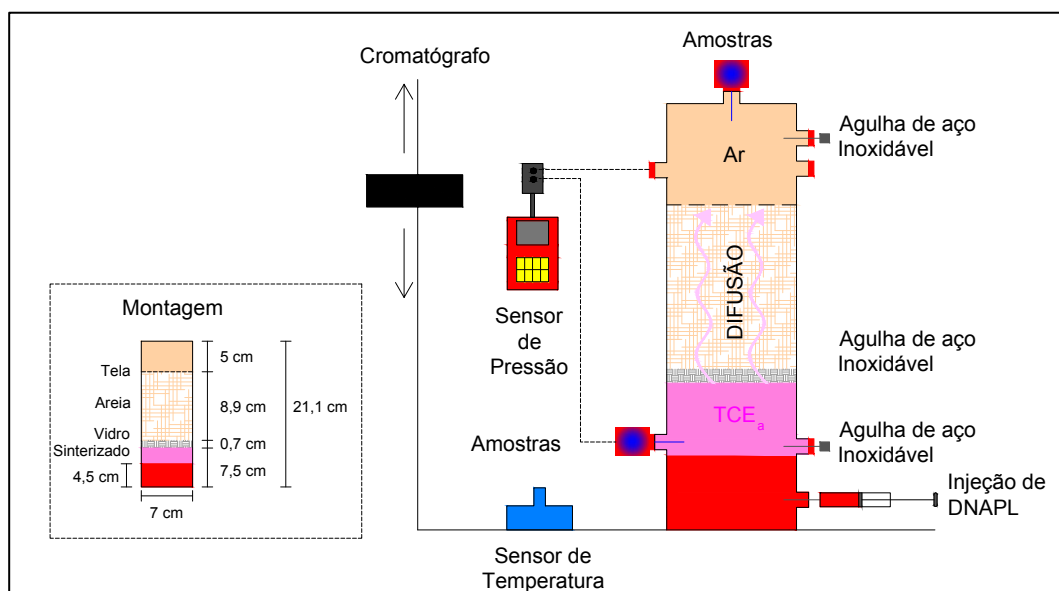


FIGURA 4.3-10 – Diagrama esquemático da coluna de difusão montada. Cotel et al. (2011)

Ignatius (1999) testou em laboratório a variação da permeabilidade ao ar, coeficientes de atenuação e dispersão hidrodinâmica de um solo silte arenoso em função da variação do grau de compactação e a umidade de compactação. A determinação do coeficiente de permeabilidade efetivo ao ar e ao metano foi realizada em câmaras triaxiais convencionais, medindo-se a vazão do gás por meio de um “bolhômetro”. Para a determinação do coeficiente de permeabilidade intrínseco efetivo (ao ar, por fluxo de ar e por fluxo de água) e coeficiente de difusão de Knudsen com ar foi aplicada a metodologia de Klinkenberg⁸. E para determinação do coeficiente de atenuação e do coeficiente de dispersão hidrodinâmica com gás metano foi realizada uma adaptação do cromatógrafo de fase gasosa, munido de um detector de ionização de chama, substituindo a coluna cromatográfica por uma coluna de solo compactado. Segundo o autor, para as mesmas condições de compactação, o coeficiente de permeabilidade efetivo ao ar, k_a , diminui com aumentos no teor de umidade de compactação e na densidade seca do solo; para corpos de prova moldados numa condição de compactação e secados até outra, k_a aumentou com a elevação da porosidade aerada. O mesmo comportamento foi verificado para o coeficiente de permeabilidade intrínseco

⁸ Consiste na execução do ensaio, variando-se a pressão média aplicada ao gás e na obtenção do coeficiente de permeabilidade intrínseco efetivo e coeficiente de difusão de Knudsen, pela extrapolação da reta que relaciona os coeficientes de permeabilidade efetivos com o inverso da pressão média.

efetivo (k); (Figuras 4.3-10a e 4.3-10b). O ar atmosférico, quando submetido a pressões médias absolutas menores que cerca de 150 kPa, fluía no regime de Knudsen, em corpos de prova com valores de porosidade aerada menores que 0,1. O coeficiente de atenuação, R , depende da umidade dos corpos de prova, mas independe da densidade seca. Os coeficientes de dispersão hidrodinâmica, D , variaram inversamente com a pressão média aplicada, e diretamente com a velocidade de fluxo advectivo. (Figuras 4.3-10c e 4.3-10d).

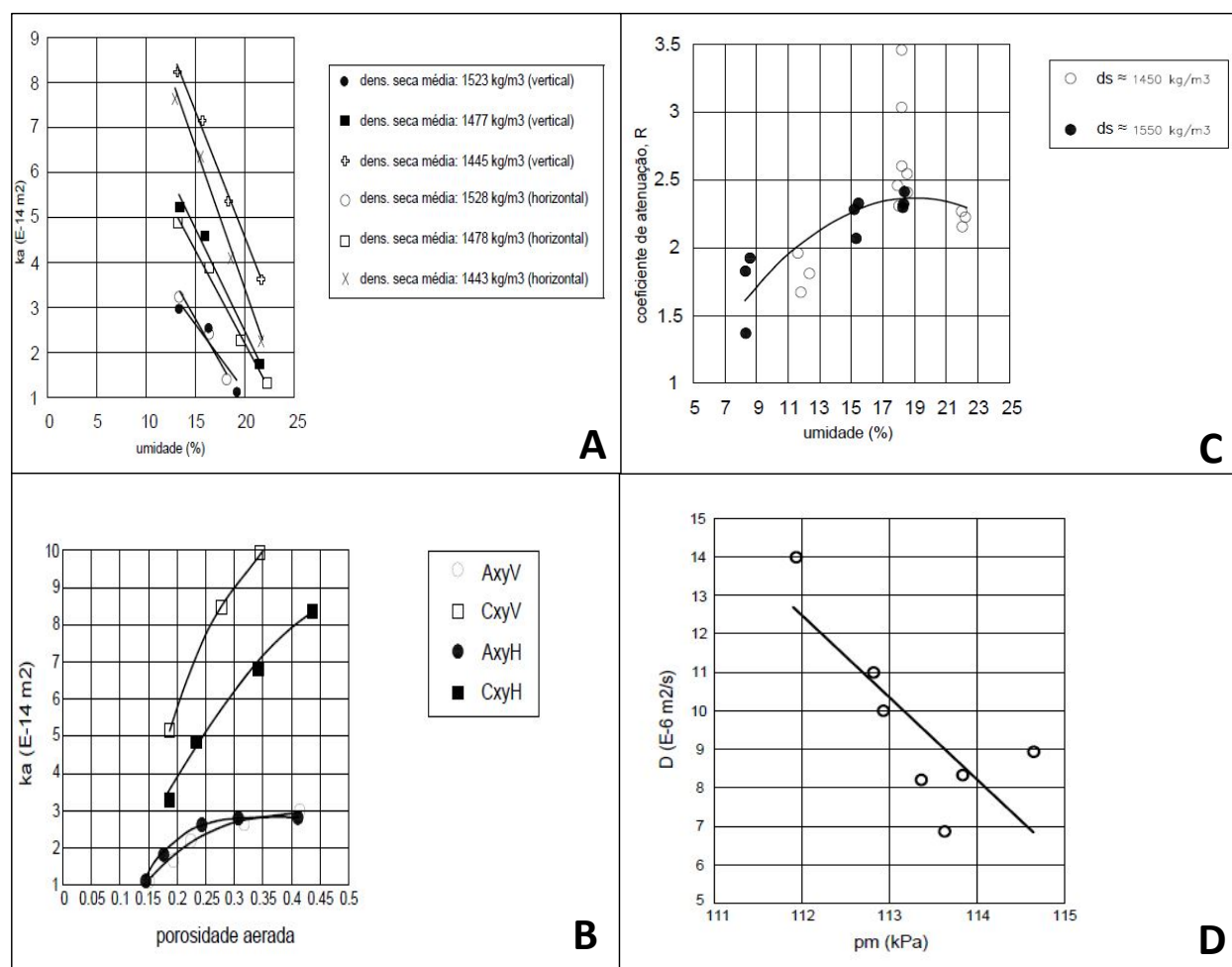


FIGURA 4.3-11 – Resultados do estudo desenvolvido por Ignatius (1999)

A Tabela 4.3-2 apresenta a consolidação dos resultados de coeficientes de difusão considerando os autores estudados na presente Revisão Bibliográfica.

TABELA 4.3-2 – Consolidação dos resultados de coeficientes de difusão dos autores estudados

AUTOR	MATERIAL	CÁLCULO	CONDIÇÕES DE ENSAIO	COMPOSTO	COEFICIENTE DE DIFUSÃO NO AR (m2.s-1)	n (-)	Sw (%)	COEFICIENTE DE DIFUSÃO EFETIVO (m2.s-1)	COEFICIENTE DE KNUDSEN (m2.s-1)
Choi, et al, 2002	Areia Argilosa	Transiente	T = ND	Tricloroeteno	8,11E-06	0,35	28,9	4,31E-08	-
	p = ambiente		14,5				5,62E-09	-	
	Areia Siltosa							5,72E-07	-
								4,26E-07	-
Aachib, 2002	Areia, silte e rejeitos	Transiente Estacionário	T = 20 °C	Oxigênio	1,78E-05	0,40	13,0	1,77E-06	-
			p = ambiente			0,80	27,0	1,03E-06	-
Massman e Farrier, 1992	Areia Fina	Estacionário	T = 25 °C	Tricloroeteno	8,11E-06	0,30	0,0	1,40E-10	-
			p = 0,05 mbar					1,20E-10	-
Batterman, et al. 1996	Areia fina	Transiente Estacionário	T = 22 °C	Tricloroeteno	8,11E-06	0,38	0,0	2,91E-06	-
			p = ambiente				20,0	1,56E-06	-
							40,0	7,20E-07	-
							60,0	4,10E-07	-
							80,0	2,70E-07	-
Bartelt-Hunt e Smith (2002)	Cascalho, areia e silte	Estacionário	T = 22 °C	Tricloroeteno	8,11E-06	0,35	5,2	1,33E-06	-
			p = ambiente			0,35	7,5	1,23E-06	-
						0,35	9,8	1,45E-06	-
						0,34	11,6	1,11E-06	-
Diene (2010)	Argila (29%)	Estacionário	T = 25 °C	Benzeno	8,95E-06	0,34	67,2	5,02E-06	-
			Tolueno	7,78E-06	4,96E-06			-	
			p = ambiente	Xilenos	8,47E-06			4,50E-06	-
Johnson e Perrott, 1991	Silte	Estacionário	T = 20 °C	Butano	9,00E-06	0,40	85,00	6,00E-08	-
			p = ambiente						
Reinecke e Sleep, 2002	Silica	Transiente	T = 20 °C	Tolueno	7,78E-06	0,40	82	-	4,44E-07
			p = 1 bar				72	-	9,52E-07
							64	-	2,63E-06
							76	-	6,64E-07
							54	-	1,30E-05
							57	-	1,00E-05
Cotel et al., 2011	Areia media	Estacionário	T = 20 °C	Tricloroeteno	8,11E-06	0,4	0	3,40E-7	-
			p = ambiente				87	3,00E-7	-
Millington and Quirk, 1961	Areia media	Estacionário	T = 20 °C	Tricloroeteno	8,11E-06	0,4	0	2,40E-6	-
			p = ambiente				87	1,50E-6	-
CETESB*	-	Estacionário	T = ND	Benzeno	8,95E-06	0,39	39	6,15E-07	-
			p = ambiente	Tolueno	7,78E-06		39	5,34E-07	-

* Na maioria das células, os dados foram extraídos do site do CETESB em <http://portal.cetesb.org.br/biblioteca/relatorios>

4.3.2 Modelamento matemático de transporte de vapores

Partindo de um ponto com altas concentrações de vapores de COV para outro com menores concentrações, o fluxo por difusão é causado por gradientes de concentração entre esses pontos e por variações de pressão na zona não saturada. Fatores como peso molecular e temperatura do COV também podem influenciar no fluxo difusivo, bem como as características físicas do meio poroso. O fluxo por variação de pressão é condicionado pela existência de pressão parcial, que pode ocorrer ao longo da zona não saturada, proporcionando a migração dos vapores de COV de pontos com maiores pressões para pontos com menores pressões.

Com base em características físico-químicas dos COV e da zona não saturada, Jury et al. (1985) desenvolveram um modelo unidimensional para descrever o comportamento do transporte difusivo da fase vapor destes contaminantes, considerando absorção para o solo e particionamento para a água intersticial em equilíbrio linear, conteúdo volumétrico de água uniforme, pressão atmosférica uniforme, ausência de variações de densidade, fluxo constante e vertical.

Um modelo de diferenças finitas, unidimensional simétrico e radial foi desenvolvido por Baehr e Carapcioglu (1987) para avaliação de misturas de multicomponentes, no qual foram incluídas previsões para biodegradação, bem como para o transporte convectivo e dispersivo. Este modelo foi adaptado por Baehr (1987) para quantificação bidimensional.

Abriola e Pinder (1985) formularam modelo matemático unidimensional por diferenças finitas para quantificação do transporte, incluindo fluxo imiscível de COV, fluxo de água, transferência de massa entre fases em equilíbrio (mistura contaminante/dissolvida/vapor).

Choi e Smith (2005) utilizaram um modelo de transporte unidimensional para compostos orgânicos voláteis com o objetivo de simular o fluxo de vapores sob condição de variação senoidal de pressão atmosférica com amplitude de 300 N m^{-2} . O estudo calculou numericamente o fluxo por difusão e o fluxo advectivo controlado por pressão em condições naturais, considerando variações geológicas, atmosféricas, climáticas (como índice pluviométrico e temperatura), variação da umidade e da constante da lei de Henry. A influência de características geológicas foi avaliada pela variação da permeabilidade de vapor, espessura da zona não saturada e heterogeneidade. Os resultados da simulação demonstraram que o fluxo por difusão foi geralmente maior que o fluxo advectivo controlado por pressão em algumas ordens de grandeza. O estudo também demonstrou que a espessura da zona não saturada e a permeabilidade ao vapor foram mais significativas para o fluxo advectivo quando comparado com os efeitos para o fluxo difusivo. A Figura 4.3-11 apresenta os resultados das simulações realizadas no estudo em questão.

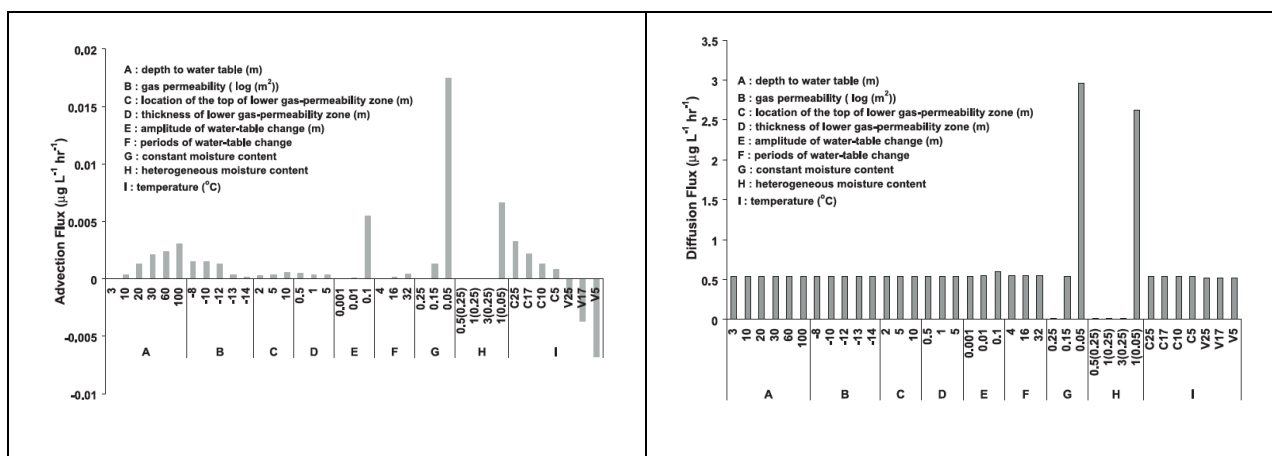


FIGURA 4.3-12 – Resultados das simulações de fluxo difusivo e advectivo controlado por pressão para tricloroeteno (modificado de Choi e Smith, 2005)

4.3.2.1 Difusão de Stefan-Maxwell

A difusão de Maxwell-Stefan é um modelo para descrever a difusão em sistemas com vários componentes. O pressuposto básico desta teoria é que a derivação a partir do equilíbrio entre o atrito molecular e interações termodinâmicas conduz ao fluxo de difusão. Sendo assim, o atrito molecular entre dois componentes é proporcional a sua diferença de velocidade e às suas frações molares. Em casos mais simples, o gradiente de potencial químico é a força motriz da difusão (DIENE, 2010).

Conforme descrito por Diene (2010), as equações Stefan-Maxwell são utilizadas para descrever a difusão multicomponente em uma mistura ideal de gases. A forma usual das equações Stefan-Maxwell (SMEqns) é dada por:

$$\nabla X_i = \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j (v_j - v_i)}{D_{ij}} \quad (19)$$

em que v_i é a velocidade da espécie i ; v_j , a velocidade da espécie j ; x_i , a fração molar da espécie i ; x_j , a fração molar da espécie j ; e D_{ij} , o coeficiente de difusão binária. Pode-se observar na equação (19) de Stefan-Maxwell que o gradiente de concentração (∇X_i) não depende da velocidade molar média da mistura (v^*), ou seja, a difusão depende da diferença de velocidade das espécies ($v_j - v_i$), o que leva à afirmação de que se as velocidades das espécies forem iguais, não existirá fluxo difusivo.

A equação Stefan-Maxwell pode também ser escrita em termos de fluxos molares difusivos, considerando que o fluxo difusivo molar da espécie i é dado por:

$$J_i^* = C_i(v_i - v^*) \quad (20)$$

sendo v^* a velocidade molar média da mistura e C_i , a fração molar da espécie i . Sendo assim a equação Stefan-Maxwell escrita em termos de fluxos molares difusivos sera:

$$\nabla X_i = \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j}{D_{ij}} \left(\frac{J_j^*}{C_j} - \frac{J_i^*}{C_i} \right) \quad (21)$$

4.3.2.2 Difusão de Knudsen

O fluxo ou difusão de Knudsen ocorre quando o solo possui pequeno diâmetro médio de porosidade e solos com baixa permeabilidade como argilosos, siltosos ou mesmo em rochas. Neste tipo de transporte, ao longo do percurso na zona não saturada, as moléculas de vapor frequentemente colidem com as paredes dos microporos e uma com as outras. A molécula é instantaneamente adsorvida e reemitida em direção randômica sem relação com a direção original de fluxo e são dirigidas principalmente pelo gradiente de pressão parcial (THIBODEAUX e MACKAY, 2011). A difusão de Knudsen D_K (cm²/s) pode ser expressa pela seguinte expressão:

$$D_K = \frac{2r_p}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (22)$$

onde r_p (cm) é o raio médio do poro; M , a massa molecular e T (K), a temperatura absoluta.

Thorstenson e Pollock (1989) apresentam a equação geral para o transporte de COV em fase vapor, dependente da (1) Difusão de Knudsen, (2) Difusão molecular de multicomponentes em mistura na fase vapor e (3) Fluxo Viscoso, conforme abaixo:

$$\sum_{j=1, j \neq i}^v \frac{X_i N_j^T - X_j N_i^T}{D_{ij}} - \frac{N_i^T}{D_i^K} = \frac{P \nabla X_i}{RT} + \frac{(1+B_K P) X_i \nabla P}{D_i^K \mu RT} \quad (23)$$

onde v é o número de componente na mistura gasosa; X_i é a fração molar do componente i ; N_i^T é o fluxo de gás molar total para componentes i relativo a um sistema de coordenada fixado (mol L⁻² t⁻¹); D_{ij} é o coeficiente de difusão molecular

efetiva para o componente i em j ($L^2 t^{-1}$); D_i^K é o coeficiente de difusão de Knudsen efetivo para o componente i ($L^2 t^{-1}$); P é pressão ($ML^{-1} t^{-2}$); R é a constante dos gases ($ML^2 t^{-2} T^{-1} mol^{-1}$); T é a temperatura (T); B_k é a permeabilidade do meio (L^2); e μ é a viscosidade do vapor ($ML^{-1} t^{-1}$). A equação (23) despreza qualquer reação que ocorre entre os diferentes componentes da mistura do vapor ou entre estes componentes e a matriz do meio poroso. Para o fluxo total considerando um componente-específico, a equação (23) pode ser escrita da seguinte forma:

$$(RT)N_j^T = D_{j,mix}\nabla P_j + \frac{B_k P_j \nabla P}{\mu} \quad (24)$$

na qual $D_{j,mix}$ é o coeficiente de difusão efetiva para o componente j na mistura do vapor ($L^2 t^{-1}$). Se considerarmos que a difusão de Knudsen é pequena, relativa à difusão molecular e o gradiente de pressão total é desprezível, podemos aplicar a equação (24) à aproximação de Stefan-Maxwell, conforme abaixo:

$$\sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{X_i N_j^T - X_j N_i^T}{D_{ij}} = \frac{P \nabla X_i}{RT} \quad (25)$$

Considerando um composto único, uma forma mais simplificada de descrever o coeficiente de difusão efetiva de vapores de COV na zona não saturada do solo em função do conteúdo volumétrico de ar e de água é apresentada abaixo:

$$D_{eff} = D_{ar} \left(\frac{\phi_{ar}^{2,5}}{\phi_{ar} + \phi_{ag}^{1,3}} \right) \quad (26)$$

onde D_{ar} é o coeficiente de difusão no ar do COV ($m^2 s^{-1}$); ϕ_{ar} , o conteúdo volumétrico de ar no solo (-) e ϕ_{ag} , o conteúdo volumétrico de água na zona não saturada no solo (-). Estudo desenvolvido por Millington (1959) reflete a heterogeneidade da zona não saturada para o cálculo do coeficiente de difusão efetiva conforme abaixo:

$$D_{eff} = D_{ar} \left(\frac{\phi_{ar}^{10/3}}{\theta^2} \right) \quad (27)$$

onde D_{ar} é o coeficiente de difusão no ar ($m^2 s^{-1}$); ϕ_{ar} , o conteúdo volumétrico de ar no solo (-) e θ , porosidade total do solo (-).

4.3.2.3 Fluxo Controlado por Densidade

O fluxo controlado por densidade (*density-driven airflow*) pode ser definido como o fluxo devido a variações de densidade de um fluido em um determinado meio, associado a variações de temperatura ou da distribuição de concentrações dos diferentes compostos no fluido (BEJAN, 1984). Ainda segundo Bejan (1984), o fluxo controlado por densidade em meio não saturado é dado por:

$$V_p = \frac{k \times k_{rg} \times g \times P^0}{\phi \times S_g \times \mu_g \times R \times T} (M - M_{ar}) \quad (28)$$

onde V_p é a velocidade de fluxo em meio poroso; Φ , a porosidade total do meio; μ_g , a viscosidade do vapor; S_g , a saturação da fase vapor; k , a permeabilidade do meio; g , a aceleração da gravidade; P^0 , pressão de saturação do vapor; M , o peso molecular do composto; M_{ar} , peso molecular da mistura no ar; k_{rg} , permeabilidade do meio ao vapor; R é a constante universal dos gases e T , a temperatura. A taxa de evaporação (E) devido ao fluxo controlado por densidade, considerando o fluxo uniforme e vertical a partir de uma fonte de contaminação é dada por:

$$E = \frac{k \times k_{rg} \times g}{\mu_g} \left(\frac{P^0}{RT} \right)^2 M (M - M_{ar}) \quad (29)$$

Sleep e Sykes (1989) desenvolveram um modelo matemático numérico para quantificação do transporte de COV em meios com conteúdo volumétrico de água variável, fluxo de gás controlado por densidade, considerando o fluxo destes contaminantes em fase aquosa e fase vapor. Neste estudo também foi implementada a possibilidade de quantificação da transferência de massa entre fases em condições de não equilíbrio dinâmico. O modelo desenvolvido foi testado para situações hipotéticas de transporte de tricloroetileno, sendo que os resultados das simulações indicaram ser fundamental para uma boa avaliação do transporte de COV, em meios com saturação variável, a inclusão da previsão matemática dos fenômenos de volatilização, particionamento entre as fases gás-líquido e fluxo advectivo na fase vapor. Os autores também concluíram que os processos de volatilização e particionamento entre as fases líquida e vapor, combinadas com o fluxo por difusão, podem ser mais importantes para o transporte de COV do que a dissolução de concentrações residuais retidas na matriz do solo da zona não saturada.

Estudos realizados por Falta et al. (1989) demonstraram que a massa de contaminante dissolvida na água intersticial do solo não saturado retida por forças capilares, cuja atenuação é determinada pelo grau de evaporação, transporte em fase vapor, transporte em fase dissolvida e por reações químicas e biológicas, é fortemente influenciada pelo fluxo controlado por densidade (*density-driven airflow*). Neste estudo foi avaliada a importância da evaporação de COV e do fluxo controlado por densidade para o transporte de contaminantes na fase vapor na zona não saturada do solo, partindo de simulações matemáticas realizadas com o software TOUGH[®], desenvolvido por Pruess (1987). Os resultados do estudo indicaram que, sob certas condições de contorno, o fluxo controlado por densidade na zona não saturada ocorrerá durante a evaporação de COV, sendo que a magnitude deste fluxo será função da pressão de saturação vapor, do peso molecular, da permeabilidade do meio ao vapor, e do fator de retardamento.

Mendoza e Frind (1990a; 1990b) desenvolveram um estudo, dividido em duas partes, para avaliar o transporte advectivo e dispersivo de vapores de compostos orgânicos na zona não saturada. A primeira parte do estudo tratou do desenvolvimento de um modelo matemático que considerou os processos de difusão e advecção devido ao fluxo controlado por densidade, bem como advecção associada à massa de vapor liberada por uma fonte de contaminação na zona não saturada do solo. O modelo numérico tridimensional de diferenças finitas, proposto pelos autores, considerou a equação de continuidade de fluxo controlado por densidade em meio poroso granular (equação 30) e a equação de transporte advectivo-dispersivo de massa (equação 31), conforme expressões abaixo:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r k k_{rr} \frac{\rho_o g}{\mu} \frac{\partial h}{\partial r} \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial z} \left[r k k_{zz} \frac{\rho_o g}{\mu} \left(\frac{\partial h}{\partial z} + \frac{\rho}{\rho_o} - 1 \right) \right] + Q = S_s \frac{\partial h}{\partial t} \quad (30)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \theta_g D_{rr} \frac{\partial C}{\partial r} \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \theta_g D_{rz} \frac{\partial C}{\partial z} \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial z} \left[r \theta_g D_{zr} \frac{\partial C}{\partial r} \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial z} \left[r \theta_g D_{zz} \frac{\partial C}{\partial z} \right] - \theta_g v_r \frac{\partial C}{\partial r} - \theta_g v_z \frac{\partial C}{\partial z} = R \frac{\partial}{\partial t} (\theta_g C) \quad (31)$$

onde r e z são as coordenadas radiais e verticais, respectivamente; t , o tempo; k_{ij} e k são a permeabilidade intrínseca e relativa, respectivamente; ρ_o , a densidade do solo não contaminado por vapor; g , a constante gravitacional; ρ , a densidade do fluido; μ , a viscosidade da mistura de vapor; S_s , o armazenamento específico; Q , o fluxo de volatilização a partir da fonte; C , a concentração do vapor; R , o fator de retardação; e v_i , a velocidade intersticial média. Para avaliação do modelo foi desenvolvido um

experimento de laboratório com 10 metros de largura, 10 metros de extensão e três de profundidade. Dentro do experimento foi simulada uma fonte pontual de tricloroetileno de 30 x 30 x 45 centímetros, num meio com porosidade média (35%), com teor de umidade igual a 11% e permeabilidade igual a $5.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2$. Durante três dias foram coletadas amostras a cada 60 centímetros horizontalmente e 30 centímetros na direção vertical. A simulação numérica a partir dos dados obtidos em laboratório indicou que o transporte advectivo-dispersivo de compostos orgânicos em fase vapor na zona não saturada pode ser descrito com equações análogas às utilizadas para o fluxo controlado por densidade na zona saturada, e que a advecção pode ser causada por gradientes de densidade associados à pressão de vapor e ao peso molecular do contaminante estudado, bem como por decorrência do fluxo de vapor induzido a partir da fonte de contaminação. O estudo demonstrou que sob condições de simulação ideal, como a presença de vapores densos em ambientes muito permeáveis, a advecção dada pelo fluxo controlado por densidade é o mecanismo principal de movimentação de vapores orgânicos na zona não saturada.

A Tabela 4.3-3 apresenta a consolidação dos modelos matemáticos utilizados para o cálculo de coeficientes de difusão considerando os autores estudados na presente Revisão Bibliográfica.

TABELA 4.3-3 – Consolidação dos modelos matemáticos utilizados para o cálculo dos coeficientes de difusão dos autores estudados

REFERÊNCIA / AUTOR	MODELO MATEMÁTICO	REGIME DE AVALIAÇÃO	TIPO	DIMENSÕES	AUTOR
Mendoza e Frind, 1990a	HIDRUS	Estacionário	Analítico	Unidimensional	USGS
Jury et al., 1985	Jury's MODEL	Estacionário	Analítico	Unidimensional	Jury, W. A.
Baeh e Carapcioglu, 1987	Equações de diferenças finitas	Estacionário	Numérico	Unidimensional, simétrico e radial	USGS
Falta et al., 1989	TOUGH VOC	Transiente	Numérico	Tridimensional	Universidade da Califórnia
Sleep e Sykes, 1989	Método de Galerkin ⁹	Transiente	Numérico	Bidimensional	Universidade de Waterloo
Abriola e Pinder, 1985	Iterações de Newton-Raphson	Estacionário	Numérico	Unidimensional	Universidade de Michigan
Choi e Smith, 2005	equações de Stefan-Maxwell	Transiente	Numérico	Unidimensional	Código Desenvolvido em FOTRAN
Reinecke e Sleep, 2002	Dusty Gas Model (DGM)	Transiente	Analítico	Unidimensional	Mason et al. (1967)
Massman e Farrier, 1992	equações de Stefan-Maxwell	Transiente	Numérico	Unidimensional	Universidade de Washington

4.4 Latossolos

Os latossolos ocupam cerca de um terço do território nacional, ocorrendo em quase todos os Estados (Figura 4.4-1), em diferentes condições de relevo, clima e material de origem. Ocupam 41% da Amazônia brasileira (Rodrigues, 1996), 46% do Cerrado e 21% do domínio semiárido (Jacomine, 1996; Ker, 1997). Estudos apontam que essa classe de solo ocupa mais destacadamente regiões estáveis da paisagem correlacionada, normalmente, com a superfície Sul Americana (KING, 1956; KER, 1997). Ainda segundo King (1956) e Ker (1997) as chapadas do Planalto Central são um ótimo exemplo desse tipo de superfície do terciário inferior, e são onde se encontram os solos mais oxidícos do país, sendo que estes também ocorrem em áreas menos estáveis, como em superfícies de aplainamento do terciário superior.

⁹ Método de Galerkin: método de resíduos ponderados, utilizado para resolver equações diferenciais matemáticas sem soluções analíticas exatas. Consiste na minimização do erro na aproximação da solução de uma equação diferencial, por meio da somatória de N funções linearmente independentes e com amplitudes arbitrárias (MUÑOZ, 2010).

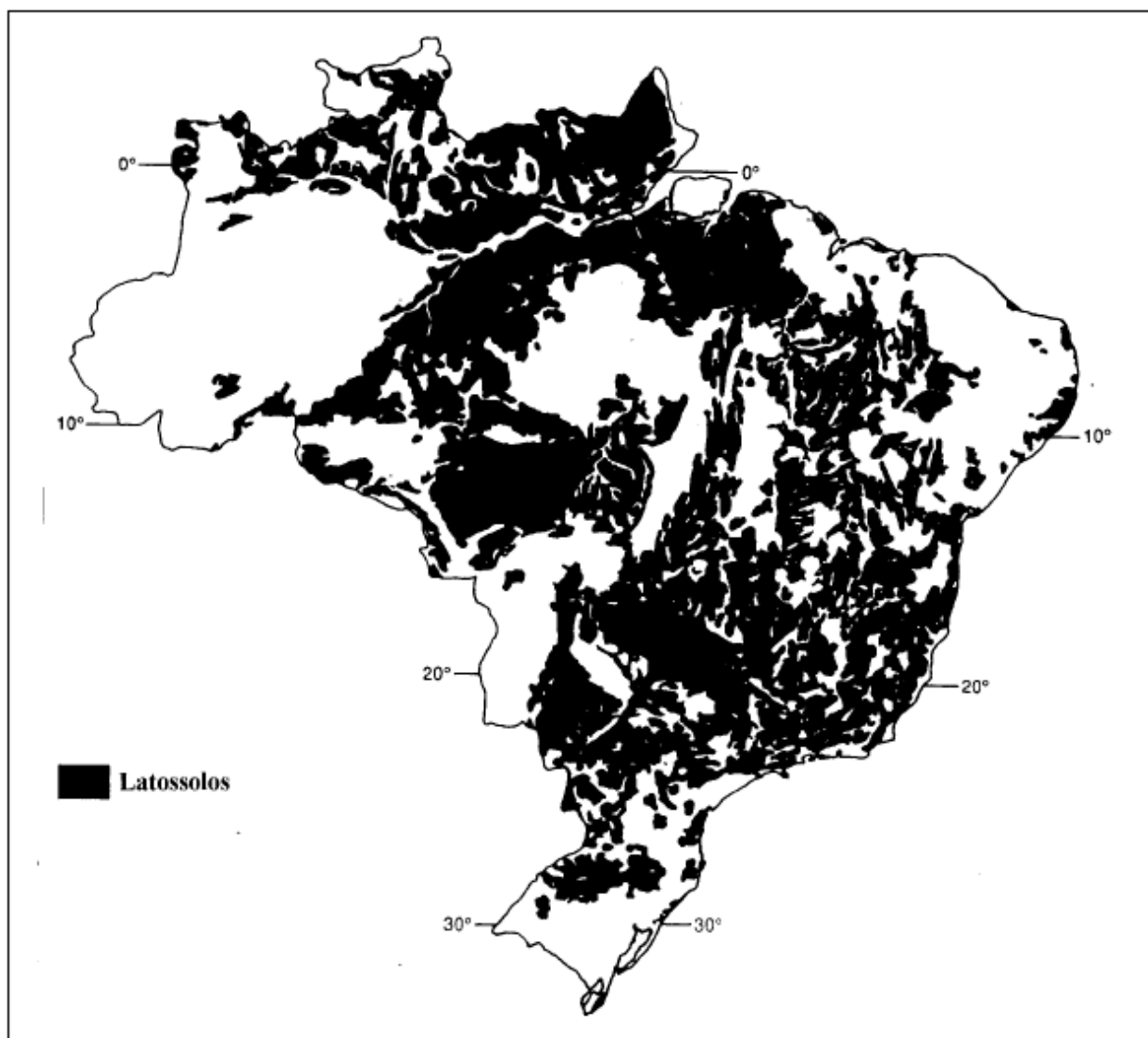


FIGURA 4.4-1 – Distribuição esquemática das áreas de ocorrência de latossolos no Brasil (KER, 1997)

Latosolos são uma classe ou ordem de solos que apresentam um elevado grau de alteração em relação à rocha formadora, normalmente profundos (1,0 a 2,0 metros) ou muito profundos (maiores do que 2,0 metros), com grande desenvolvimento no seu horizonte B. O termo vem do latim “*lat*” que denota material muito alterado. Entre suas características gerais, lista-se a alta porosidade, alta permeabilidade e diversidade de coloração (LIMA et al, 2007). Segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS) (EMBRAPA, 2018), latossolos são solos constituídos por minerais cujo horizonte B latossólico é procedido de qualquer tipo de horizonte A dentro de 200 centímetros a partir da superfície do solo, ou dentro de 300 centímetros caso o horizonte A apresente espessura superior a 150 centímetros.

A abordagem mais técnica apresentada no SiBCS descreve o latossolo como solos em avançado estágio de alteração em produto da forte intemperização da matriz geradora. Possuem capacidade de troca cátions na fração argila baixa, inferior a $17 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ de argila sem correção para carbono. Tem a sua base (ordem de considerações que governam a formação das classes) como resultado de uma evolução avançada como expressivo processo de latolização (ferratilização), resultando em intemperização intensa de seus constituintes primários e secundários menos resistentes. Possuem concentrações relativas de argilominerais resistentes e, ou óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, com inexpressiva mobilização ou migração de argila, ferrólise, gleização ou plintitização (EMBRAPA, 2018).

Quanto aos horizontes, latossolos são muito profundos (superiores a 2,0 metros), com sequências de horizontes A, B e C pouco diferenciados de sub-horizontes com transições difusas ou graduais. Apresenta horizonte A de coloração mais escura e horizonte B variegado, com tonalidades amarelas, bruno-acinzentadas a vermelho-escuro-acinzentado. O horizonte C possui menor variação de tonalidades associada à sua composição mais saprolítica. A mobilidade do horizonte A para o B é baixa ou nula, sendo que existe uma tendência do aumento da fração argila proporcional à profundidade. No horizonte B, a mobilidade das argilas é descrita como baixa, com ressalvas para quando a composição é arenoquartzosa, possui interações com constituintes orgânicos ou pH positivo ou neutro (EMBRAPA, 2018).

Segundo Ker (1995), os latossolos são solos minerais e homogêneos (com pouca diferenciação entre horizontes e cor que se apresenta homogênea com a profundidade). São normalmente profundos e bem drenados devido a sua textura e mineralogia. Os mais permeáveis são os de textura média ou argilosa, quando gibsítico, essa permeabilidade favorece, portanto, a lixiviação. O único solo em exceção é o amarelo, cuja permeabilidade é mais baixa, mas que tende a aumentar se o teor de argila, goethita e gibbsita crescer.

Camargo et al. (1987) descrevem como processo formador de latossolos a latolização, que é a remoção de sílica e bases do perfil do solo (Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^{+}), gerando solos que apresentam horizonte B latossílico. Esse processo é comum em solos há muito tempo expostos e, geralmente, ocupam superfícies mais elevadas em relação à paisagem local. Sendo assim, definem-se sete tipos principais de latossolo no Brasil

usando os critérios de EMBRAPA-SNLCS (1988), a cor e os teores de ferro na lixiviação: ferrífero (LF), roxo (LR), vermelho escuro (LE), vermelho-amarelo (LV), amarelo (LA), bruno (LB) e vermelho-amarelo variação uma (LU). Se o horizonte A for espesso o suficiente e rico em matéria orgânica, denomina-se o latossolo como húmico (LH).

A formação do Latossolo Vermelho-Escuro (LE) possui diversas origens, e o principal atributo para denominá-lo é o teor de ferro entre 8% e 18%. Eles podem se desenvolver a partir de arenitos, calcários, gnaisses, materiais retrabalhados e muitos outros. Possuem textura argilosa, muito argilosa ou média, variando desde eutrófico a distrófico. A mineralogia do latossolo LE possui grandes variações sendo que a fração de argila é constituída principalmente de caulinita, gibbsita, goethita e hematita. Podendo ainda ocorrer LE oxídicos (muito intemperizados) e caulíníticos (EMBRAPA-SNLCS, 1988). A TABELA 4.4-1 apresenta as características químicas e físicas de horizonte B de latossolo vermelho escuro de diferentes regiões do Brasil.

TABELA 4.4-1 Características químicas e físicas de horizonte B de latossolo vermelho escuro de diferentes regiões do Brasil (Fonte: KER, 1995)

LOCAL	MATERIAL DE ORIGEM	CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS								
		ARGILA (%)	Fe ₂ O ₃	Ti ₂ O	P ₂ O ₅	Ki	pH		V (%)	m (%)
			dag/kg	dag/kg	dag/kg		H ₂ O	KCl		
Iguatemi (MS)	Arenito	18	3,3	0,61	0,02	2,06	5,3	4,4	14	75
Ponta Porã (MS)	Arenito	27	5,5	0,95	0,02	1,65	5,4	4,2	13	75
Paranavaí (PR)	Arenito+Basalto	41	5,9	0,81	-	2,03	5,1	4	18	69
P. Missões (RS)	Arenito+Basalto	55	10,3	1,52	0,09	1,97	4,8	3,8	8	83
S.J.Del Rei (MG)	Micaxisto	65	14,7	1,2	0,02	0,57	4,4	6,1	15	33
Rondonópolis (MT)	Sedimento Terc.	71	8,1	0,84	0,05	1,16	5,9	4,7	12	40
Janaúba (MG)	Calcário	71	9,6	0,35	0,04	1,93	5,6	4,6	83	0
Brasília (DF)	Sedimento Terc.	77	15,5	0,72	0,04	,52=1	6,1	6,4	40	0
P.Murtinho (MS)	Sedimento Terc.	81	9,7	0,71	0,03	1,84	5,5	4,2	14	73
Pinheiro (ES)	Barreiras	57	5,1	0,86	0,02	1,96	6,8	5,6	86	0

Ki = relações moleculares sílica/alumínio (SiO₂ /Al₂ O₃)

V = Percentagem por Saturação de Bases

m = Percentagem de Saturação por Alumínio (Al)

O Latossolo Vermelho-Amarelo (LV) possui maior representação geográfica no Brasil. A coloração amarelada é devido ao predomínio de goethita sobre a hematita na mineralogia, teores de ferro entre 7% a 11%. Apesar de possuírem variedade de fertilidade natural, são predominantemente distróficos e álicos. Sua variação textural é ampla, podendo ter de 15% a 80% de argila (EMBRAPA-SNLCS, 1988). A TABELA 4.4-2 apresenta as características químicas e físicas do latossolo vermelho amarelo de diferentes regiões do Brasil.

TABELA 4.4-2 Características químicas e físicas do latossolo vermelho amarelo de diferentes regiões do Brasil

Local	Classificação / Textura	Horizontes	Prof. (cm)	Grau de Floculação (%)	Matéria Orgânica (%)	Carbono Orgânico (g/Kg)	SiO ₂ (g/Kg)	Al ₂ O ₃ (g/Kg)	Fe ₂ O ₃ (g/Kg)	TiO ₂ (g/Kg)
Oeste da Bahia (FREITAS et al., 2014)	LV distrófico - Franco Argilo Arenoso	A1	0 - 3 a 4	141	-	11,2	-	-	-	-
		A2	3 a 4 - 18	80	-	5,2	87	74	23	5,8
		BA	18 - 40	0	-	4,1	92	88	24	6,5
		BW1	40 - 61	0	-	3,5	0	-	-	-
		BW2	61 - >120	0	-	2,7	103	108	28	7,5
Querência - MT (CORRÊA, 2002)	Média (Franco Argiloso - Arenoso)	A	0 - 15	12,2 - 27	1,52 - 2,98	-	-	-	-	-
		B	15 - 30	6,8 - 18,9	0,93 - 1,66	-	-	-	-	-

Local	Classificação / Textura	Horizontes	Prof. (cm)	Grau de Floculação (%)	Matéria Orgânica (%)	Cálcio (cmol/dm ³)	Magnésio (cmol/dm ³)	Potássio (cmol/dm ³)	Sódio (cmol/dm ³)	Fósforo (mg/dm ³)
Mossoró- RN (LIMA, 2008)	LV eutrófico	A	0 - 20	-	-	6,4	5,4	1,74	0,2	33,47
Cáceres - MT (RAMOS et al., 2011)	LV distrófico (cerrado nativo)	A	0 - 10	-	-	1,7	1	0,0002	-	1
	LV distrófico (cultivo de soja)	A	0 - 10	-	-	1,9	0,6	0,0004	-	57,8
Realeza - MG (Gomes et al., 1997)	LV húmico	A	-	-	-	0,8	0	0,0436	-	2,4
		B	-	-	-	0,1	0	0,0026	-	0,8

Para o desenvolvimento dos ensaios de bancada do presente estudo sobre obtidas amostras deformadas de latossolos vermelho escuro e vermelho amarelo por terem grande distribuição espacial no território nacional, pelo latossolo vermelho escuro caracterizar um solo com alto conteúdo de argila e o latossolo vermelho amarelo caracterizar um solo com baixo conteúdo de argila e alto conteúdo de areia.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios desenvolvidos para fundamentar o presente trabalho foram realizados no Laboratório de Mecânica dos Solos (LMS), do Departamento de Engenharia Civil da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, com objetivo de caracterizar os materiais utilizados (areia normal IPT e latossolos vermelho escuro e vermelho amarelo), montar colunas em bancada para definição de curvas de retenção e colunas também em bancada para avaliar o fluxo por difusão nos materiais utilizados, considerando gasolina e álcool como misturas iniciais para geração de COV.

Os ensaios de bancada foram divididos em: (1) ensaios para caracterização dos materiais a serem utilizados nas colunas; (2) ensaios em coluna para determinação das curvas de retenção destes materiais; e (3) ensaios em colunas de difusão de vapores de COV nesses materiais.

5.1 Caracterização dos Materiais Utilizados nos Ensaio de Bancada

Os materiais utilizados para os ensaios de bancada foram a Areia Normalizada IPT, os latossolos vermelho escuro (LE) e vermelho amarelo (LV), gasolina pura e álcool combustível.

A montagem das colunas para as curvas de retenção e difusão de vapores de COV requer que o latossolo utilizado seja compactado nas colunas ensaiadas de tal forma que seja o mais representativo possível da realidade encontrada nos pontos de coleta em campo. Adicionalmente, a saturação do solo deve ser calculada e realizada de tal maneira que toda a coluna possua a saturação desejada distribuída uniformemente.

Neste contexto, com objetivo de calibrar adequadamente os experimentos e testar a metodologia de trabalho em bancada, antes da realização dos ensaios nas colunas de difusão com os dois tipos de latossolos, foram realizados ensaios com a areia normal IPT, haja vista que sua composição e textura são conhecidas e padronizadas.

5.1.1 Areia normal IPT

A areia normal IPT (areia normal brasileira) é um material de referência utilizado por laboratórios nacionais que realizam ensaios físico-mecânicos de cimento Portland®,

seja no controle de processo de produção dos fabricantes de cimentos, seja pelos laboratórios de materiais de construção civil. A exigência do uso da areia normal IPT como material de referência está estabelecida na norma ABNT NBR 7215:1996 - versão corrigida: 1997 Cimento Portland® - determinação da resistência à compressão (<http://www.ipt.br/solucoes/255.htm>).

A areia normal IPT é fornecida pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT) em embalagens de 25 kg, separadas nas seguintes frações granulométricas: grossa (#16), média grossa (#30), média fina (#50) e fina (#100). Para o presente estudo foram adquiridos 20 sacos de areia normal IPT, de granulometria fina.

5.1.2 Latossolo

Tomando como base a vasta ocorrência de latossolos no território brasileiro, conforme descrito por Camargo et al. (1987), bem como suas características composicionais, e considerando que eventos de contaminação por COV derivados de petróleo ocorrem em sua grande maioria, em porções mais rasas do solo subsuperficial, optou-se por escolher esse tipo de solo como material foco do estudo desenvolvido neste trabalho.

Neste estudo não se pretende caracterizar o processo de difusão especificamente para latossolos vermelho escuro (LE) e vermelho amarelo (LV), mas sim entender esta dinâmica em materiais mais argilosos e materiais menos argilosos, representados pelos latossolos LE e LV, respectivamente.

5.1.2.1 Aquisição de Amostras em Campo

A determinação dos pontos de coleta de latossolo vermelho escuro (LE) e vermelho-amarelo (LV) foi feita tendo como base o mapa pedológico do Estado de São Paulo (OLIVEIRA et al., 1999).

As Figuras 5.1-2 e 5.1-3 apresentam os mapas pedológicos das regiões próximas à cidade de Piracicaba e Embu-Guaçu, onde existem significantes ocorrências de latossolo vermelho escuro (LE) e vermelho-amarelo (LV), respectivamente, conforme descrito por Oliveira et al., 1999. As figuras mencionadas acima também apresentam a localização dos pontos de aquisição de amostras dos dois tipos de latossolos.

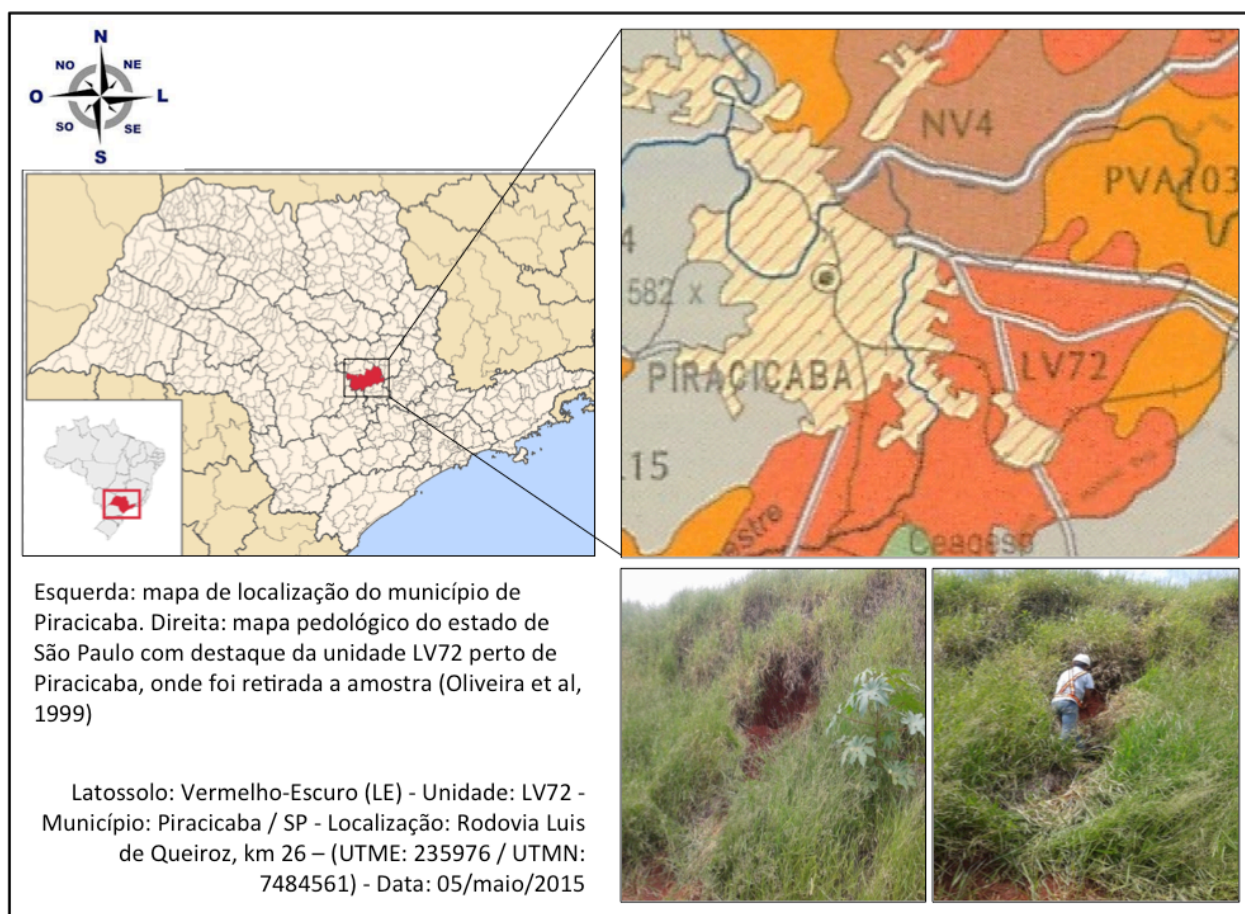


FIGURA 5.1-2 – Localização geográfica da aquisição de amostras de latossolo vermelho escuro



FIGURA 5.1-3 – Localização geográfica da aquisição de amostras de latossolo vermelho-amarelo

O latossolo LE pode ser representado na região de Piracicaba pela unidade LV72, descrita como de textura argilosa e distrófica, distribuída em grande parte do município em questão. A unidade LVA2, que ocorre na região de Embu-Guaçu, representa o latossolo LV e é descrita como de textura argilosa e distrófica (OLIVEIRA et al., 1999).

Nos pontos apresentados acima foram coletadas amostras deformadas de solo com objetivo de compor as colunas dos ensaios de bancada, destinados ao estudo do comportamento das curvas de retenção de gasolina e álcool, bem como a de difusão de vapores de COV derivados de petróleo em meio não saturado.

Os pontos de aquisição das amostras de latossolos LE e LV foram previamente preparados e amostrados seguindo o descrito abaixo:

- Remoção do recobrimento vegetal, matéria orgânica, macroporos criados por raízes e formigueiros, para exposição do perfil de amostragem com solo natural;

- Raspagem do solo exposto para acesso ao solo natural no perfil de amostragem;
- Identificação e remoção do horizonte A (região onde se fixa a maior parte das raízes e vivem organismos decompositores e detritívoros) do latossolo;
- Coleta de amostras deformadas de latossolo no horizonte B por meio de escavação e remoção do solo até um metro de profundidade no perfil de amostragem e posterior ensacamento;
- Destoroamento, limpeza, peneiramento e homogeneização de todo o material deformado amostrado em campo nos pontos de coleta.

As características físicas originais, como porosidade total, não foram preservadas, portanto as simulações demonstram o comportamento do vapor de COV em materiais com textura representativa dos latossolos estudados, mas não em condições *in situ*. Para a representação próxima das características dos latossolos em situação natural, foram realizados ensaios geotécnicos de caracterização deste material para simulação das condições de campo, em laboratório.

Desta forma foi obtido massa suficiente de dois materiais com texturas e composição diferentes a partir das amostras de latossolo vermelho escuro e vermelho amarelo, sendo estes materiais mais argilosos e materiais menos argilosos, representados pelos latossolos LE e LV, respectivamente.

5.1.3 Ensaios de caracterização da areia normal IPT e dos latossolos

Visando estabelecer os parâmetros físicos para a montagem das colunas de curvas de retenção e colunas de difusão, foram realizados ensaios para determinação de espaços vazios e densidade de grãos em amostras da areia normal IPT.

Conforme descrito no item 4.1 da Revisão Bibliográfica, para o entendimento adequado do comportamento do vapor/gás ao longo da zona não saturada em subsuperfície, é fundamental que as características físicas e texturais do solo estudado sejam conhecidas, já que estas influenciam determinantemente no transporte, distribuição e atenuação de fluidos presentes no meio poroso. Neste contexto, foram realizados ensaios de bancada em laboratório para determinação de espaços vazios, análise granulométrica, limite de liquidez e de plasticidade, densidade de grãos, densidade

natural e ensaios de compactação em amostras deformadas (ver item 5.1.2.1) dos latossolos utilizados nos ensaios de bancada.

5.1.3.1 Determinação de índice de vazios máximos e mínimos

A determinação de índice de vazios máximos e mínimos foi realizada conforme a norma ABNT NBR12004: solo (determinação do índice de vazios máximo de solos não coesivos) e ABNT NBR12051: solo (determinação do índice de vazios mínimos de solos não coesivos). Para areia normal IPT foi obtido índice de vazios $e = 0,897$ calculado, considerando que a densidade relativa (d_R) seria 65%. O Anexo 1 apresenta os dados brutos do ensaio para determinação de espaços vazios da areia normal IPT.

Essa determinação corresponde à relação entre o volume de vazios e o volume de sólidos em uma amostra. O menor valor encontrado em campo para o índice de vazios é de 0.25 (para uma areia muito compacta com finos) e o maior de 15 (para uma argila altamente compressível, por exemplo). Sendo assim, para a melhor caracterização do índice de vazios natural (e_{nat}), é necessária sua identificação dentro de um espectro definido, delimitado pelos índice de vazios máximo ($e_{máx}$) e índice de vazios mínimo ($e_{mín}$), que se correlacionam respectivamente ao estado mais fofo e o mais compacto da matriz do material avaliado. Foram obtidos, para a areia normal IPT, $e_{máx}$ de 1,04, $e_{mín}$ de 0,82, assumindo como e_{nat} igual a 0,897.

5.1.3.2 Análise granulométrica

Este ensaio foi realizado com base no descrito na norma ABNT NBR-7181 (análise granulométrica de solos). A Figura 5.1-4 apresenta a sequência de etapas de bancada para realização dos ensaios de granulometria, como segue: latossolo vermelho sendo peneirado [A]; latossolo vermelho sendo destorreado [B]; amostra no copo de dispersão submetida à ação do aparelho dispersor para análise granulométrica [C]; amostra na proveta mais água destilada e densímetro mergulhado em água destilada para análise de densidade [D]. Foi realizado um ensaio para análise granulométrica que caracteriza o horizonte B do perfil do solo amostrado em campo.



FIGURA 5.1-4 – Sequência de bancada dos ensaios de granulometria

As curvas de distribuição granulométrica para as amostras de latossolos LE e LV são apresentadas na Figura 5.1-5. Nesse figura pode-se observar que a análise granulométrica do latossolo vermelho escuro (LE) o caracteriza como um solo de textura argilosa, contendo aproximadamente 50% de argila. Há um pico observado na curva que talvez possa ser justificado pela mudança de método, de sedimentação para o peneiramento. Já a análise granulométrica do vermelho-amarelo (LV) o caracteriza como um solo de textura arenosa argilosa, contendo aproximadamente 25% de argila, 6% de silte e 69% de areia.

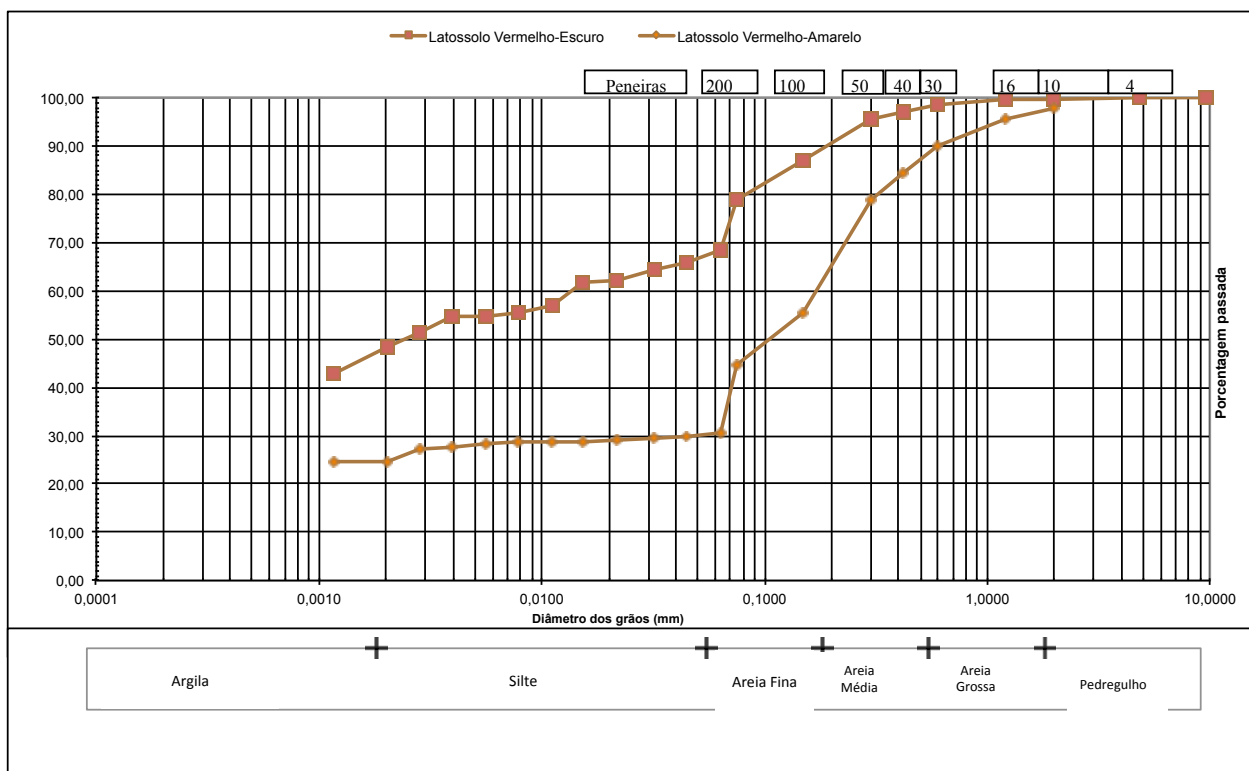


Figura 5.1-5 – Curvas granulométricas para o latossolo vermelho escuro (LE) e latossolo vermelho-amarelo (LV)

É importante destacar que o perfil granulométrico obtido nos ensaios de granulometria para os dois tipos de latossolos avaliados estão alinhados com o descrito para este tipo de solo por Oliveira et al. (1999) e Ker (1997). Os dados coletados no peneiramento grosso, fino e durante a sedimentação estão presentes no Anexo 1.

5.1.3.3 Limites de liquidez e plasticidade

O ensaio para determinação do limite de liquidez (LL) e limite de plasticidade (LP) foi conduzido com base na ABNT NBR-6459 - Determinação do limite de liquidez de solos e ABNT NBR-7180 - Determinação do limite de plasticidade de solos. A Figura 5.1-6 apresenta a sequência de bancada dos ensaios de limites de liquidez e plasticidade. Os detalhes do ensaio são apresentados no Anexo 1.



FIGURA 5.1-6 – Sequência de bancada dos ensaios de limites de liquidez e plasticidade

Para o latossolo LE foram obtidos LL igual a 29,5%, LP igual a 16,5% e índice de plasticidade (IP) igual a 13%. Já para o latossolo LV foram obtidos LL igual a 35,30%, LP igual a 26,96% e índice de plasticidade (IP) igual a 8,34%.

Considerando a classificação do sistema integrado de Casa-grande, os ensaios de limite de liquidez e plasticidade do latossolo vermelho escuro (LE) o caracterizam como um solo CL (argila com baixa plasticidade). Já os ensaios do latossolo vermelho-

amarelo (LV) o caracterizam como um solo ML (silte com baixa plasticidade). A Figura 5.1-7 apresenta as cartas de plasticidade para os solos avaliados.

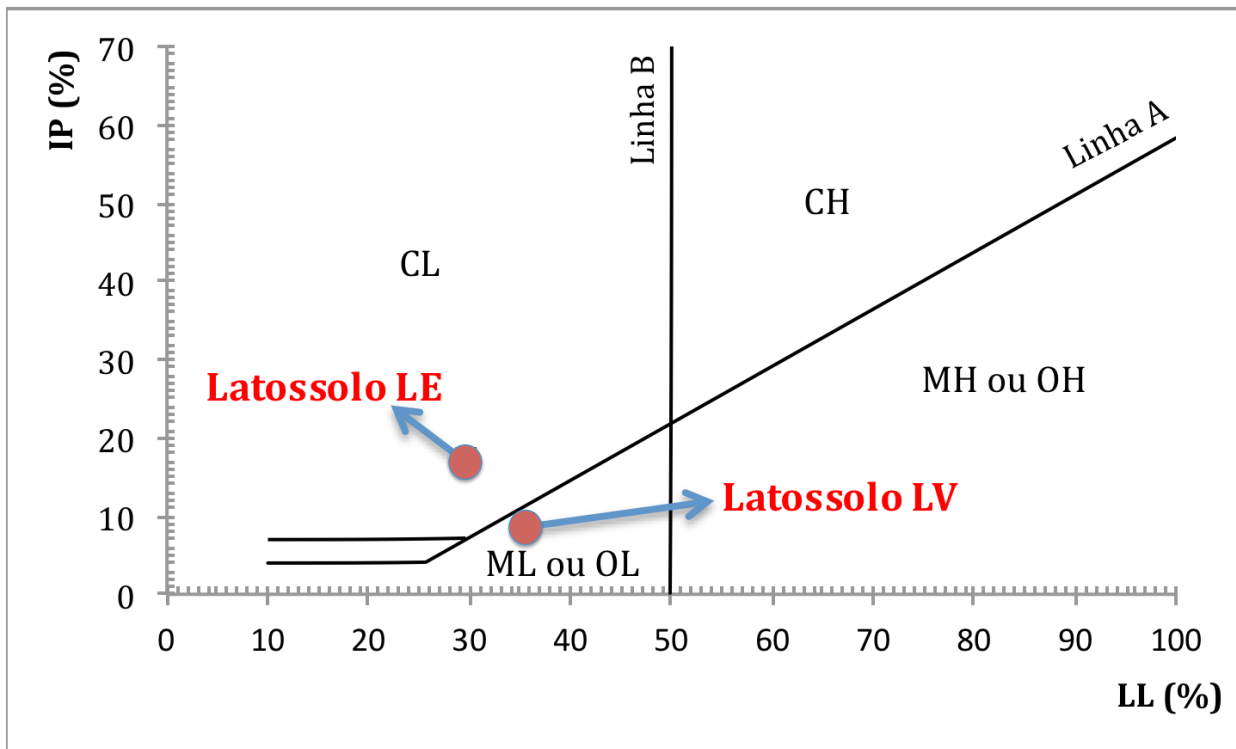


FIGURA 5.1-7 – Carta de plasticidade de Casagrande do latossolo LE classificado como CL; e latossolo LV classificado como ML ou OL

5.1.3.4 Ensaio de compactação de solo

Os ensaios de compactação de solo foram conduzidos com base na ABNT NBR-7182 – Ensaio de compactação de solos. Sendo assim, foi realizado o ensaio de *Proctor* (Normal), com objetivo de determinar da umidade ótima e peso específico aparente máximo associado a esta umidade para os latossolos vermelho escuro (LE) e vermelho-amarelo (LV). A Figura 5.1-8 apresenta a sequência de bancada do ensaio de compactação.



FIGURA 5.1-8 – Sequência de bancada dos ensaios de compactação de solo

A partir do ensaio de compactação do latossolo vermelho escuro (LE) foi obtida a umidade ótima de 25,4% e densidade máxima seca de $1,589 \text{ g/cm}^3$, ou seja, a adição de água a partir de 25,4% de umidade causa a diminuição da densidade do material compactado, atingindo valores abaixo de $1,589 \text{ g/cm}^3$. Já para o latossolo vermelho-amarelo (LV), a umidade ótima de 17,5% e densidade máxima seca de $1,738 \text{ g/cm}^3$. A Figura 5.1-9 apresenta as curvas de compactação do latossolo vermelho escuro (LE) e vermelho-amarelo (LV).

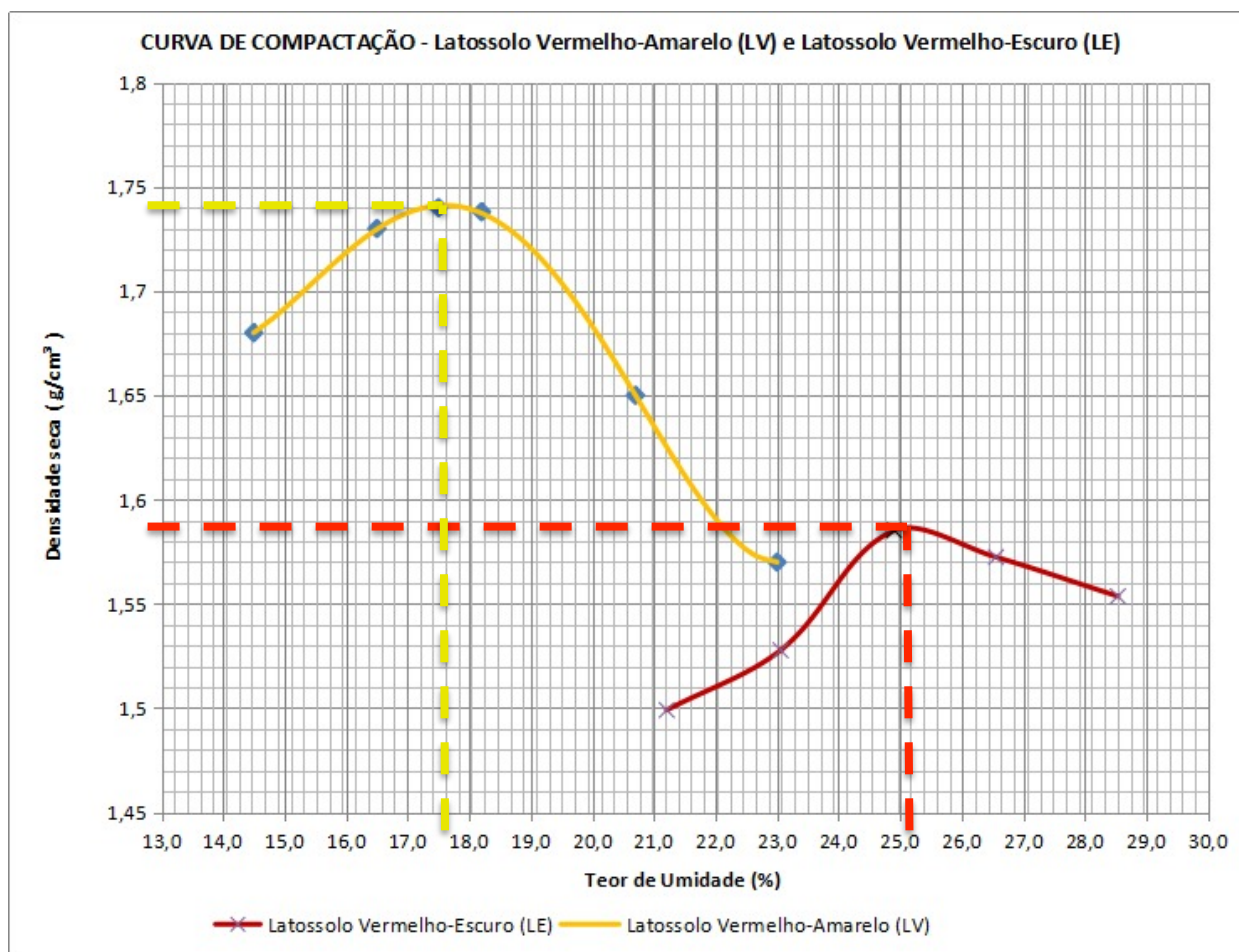


FIGURA 5.1-9 – Curva de compactação para o latossolo vermelho escuro (LE) e vermelho-amarelo (LV)

5.1.3.5 Densidade Natural

Os ensaios de densidade natural tiveram como objetivo caracterizar a densidade em estado natural de compactação de corpos de prova esculpidos a partir dos latossolos vermelho escuro (LE) e vermelho amarelo (LV).

O primeiro passo do teste foi a obtenção de cada corpo de prova a partir de amostras indeformadas (torrões) de latossolo obtidos a partir da separação das amostras obtidas em campo. Foi escolhido um torrão natural de latossolo LE e outro de LV, os quais foram moldados até que estes ficassem arredondados. As partes retiradas dos torrões foram separadas para serem utilizadas na verificação da umidade dos corpos de prova no momento do ensaio. Após a finalização dos moldes dos corpos de prova, estes foram pesados (pendurados) antes e após serem parafinados, para que não absorvessem água quando submersos durante o ensaio. Ao final do processo descrito

acima, foi retirada toda a parafina dos corpos de prova, procedendo-se um novo ensaio de umidade para comparar a umidade dos corpos arredondados com a umidade da parte de solo retirada no início do ensaio.

A densidade natural do latossolo vermelho escuro (LE) foi determinada em $1,38 \text{ g/cm}^3$, enquanto a do latossolo vermelho-amarelo (LV) em $1,49 \text{ g/cm}^3$. A Figura 5.1-10 apresenta a sequência de bancada dos ensaios de densidade natural e o Anexo 1 apresenta os dados brutos do ensaio.

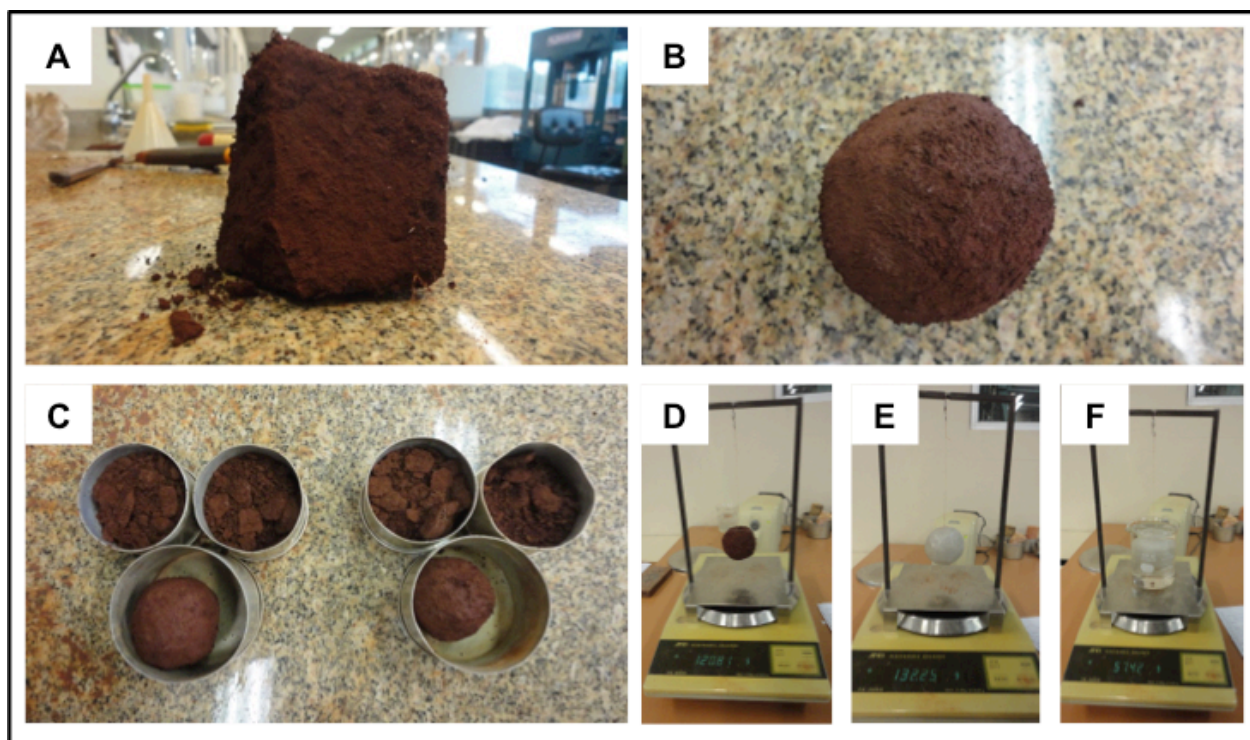


FIGURA 5.1-10 – Sequência de bancada dos ensaios de densidade natural.

5.1.3.6 Densidade de Grãos

O objetivo da determinação da densidade de grãos foi a identificação do valor de densidade que mais se assemelha às condições naturais em campo de ocorrência dos latossolos vermelho escuro (LE) e vermelho-amarelo (LV). A Figura 5.1-11 resume a sequência de bancada descrita, a saber: preparação de amostras para o ensaio [A]; dispersor com amostras de latossolo [B/C]; sequência de colocação de amostras de solo no picnômetro conectado à bomba de vácuo [D/E/F/G]. A Tabela 5.1-2 apresenta os dados e resultados obtidos nos ensaios de densidade de grãos.

TABELA 5.1-2 – Resultados do ensaio de densidade grãos (g/cm³)

PARÂMETRO	Areia Normal IPT		Vermelho Escuro (LE)		Vermelho-Amarelo (LV)	
	Picnômetro 1	Picnômetro 2	Picnômetro 1	Picnômetro 2	Picnômetro 1	Picnômetro 2
Densidade de grãos (E=A/D)	2,684	2,706	2,74	2,72	2,58	2,59

OBS.: Densidade média dos grãos para vermelho escuro (LE): 2,73 g/cm³

Densidade média dos grãos para vermelho-amarelo (LV): 2,59 g/cm³

Densidade média dos grãos para areia normal IPT: 2,695 g/cm³

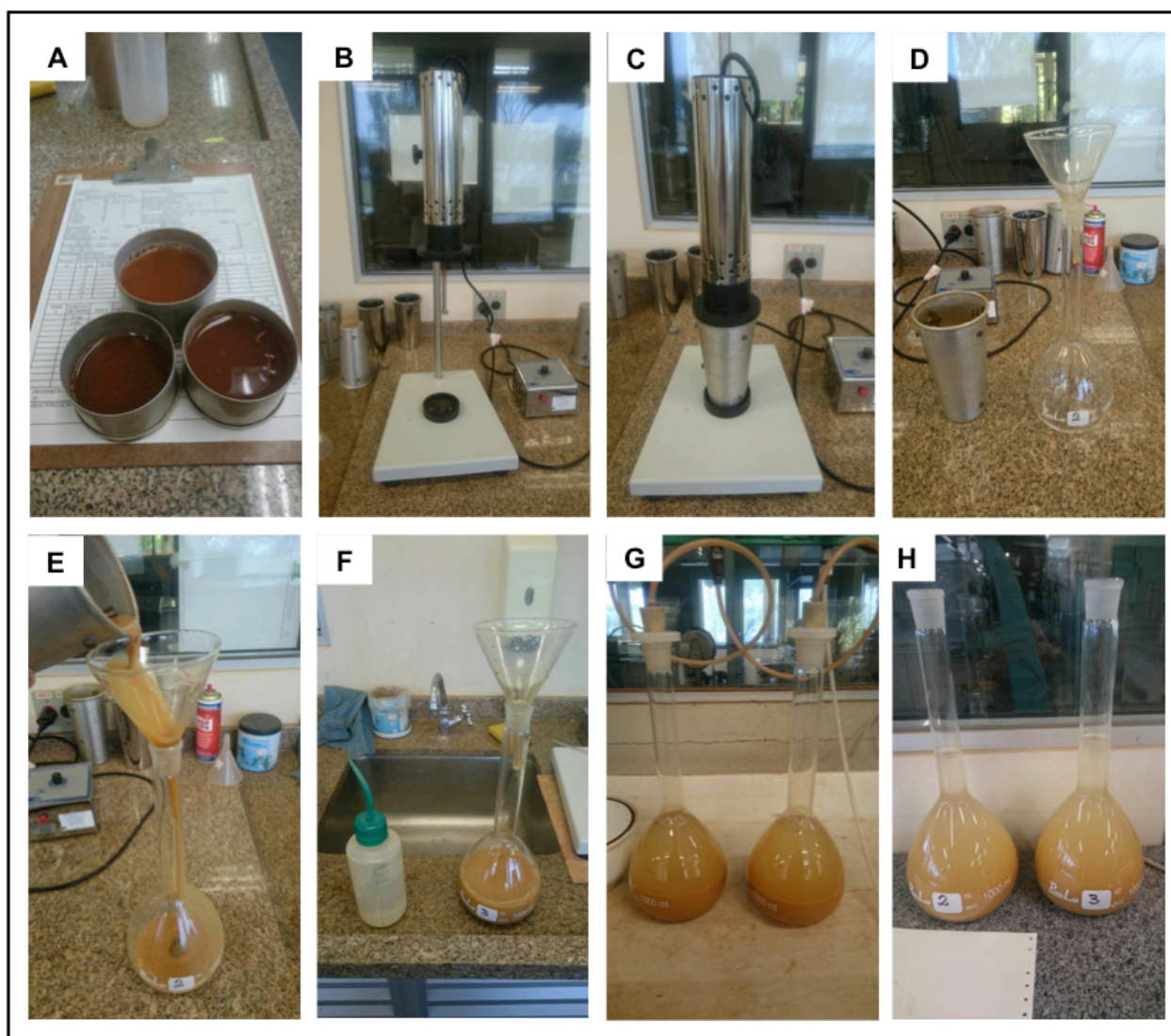


Figura 5.1-11 – Sequência de bancada dos ensaios de densidade de grãos

5.1.4 Caracterização da Gasolina e do Álcool

O comportamento dos COV em fase vapor foi avaliado nos ensaios de bancada utilizando-se duas misturas de derivados de petróleo, obtidas na base de distribuição de combustíveis da RAIZEN S.A. Foram obtidos 200 litros de gasolina pura e 50 litros de álcool puro, que são distribuídos pela RAIZEN a partir de sua base operacional da cidade de Paulínia/SP. Duas amostras foram enviadas para realização de análises químicas, sendo a primeira (GAS-01) composta de 100% da gasolina obtida e a segunda (GAS-02) composta de 75% de gasolina e 25% de álcool. A composição da amostra GAS-02 foi realizada pela pesagem de alíquotas de gasolina e álcool na proporção 75/25, conforme ilustrado na Figura 5.1-12. Já a Figura 5.1-13 apresenta o gráfico com os resultados analíticos para as amostras GAS-01 e GAS-02.

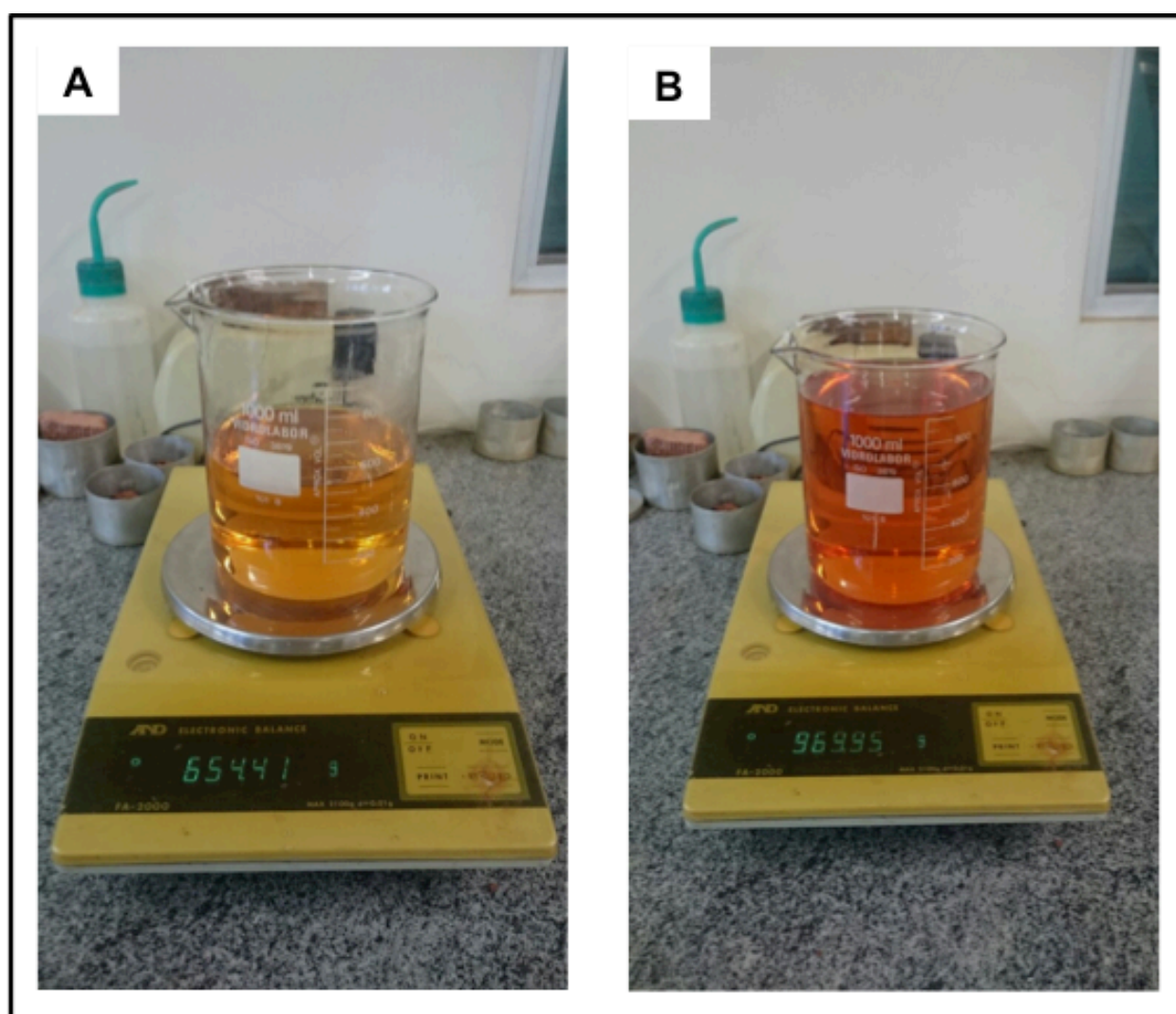


FIGURA 5.1-12 – Pesagem da amostra composta do álcool anidro (A) e da gasolina pura (B)

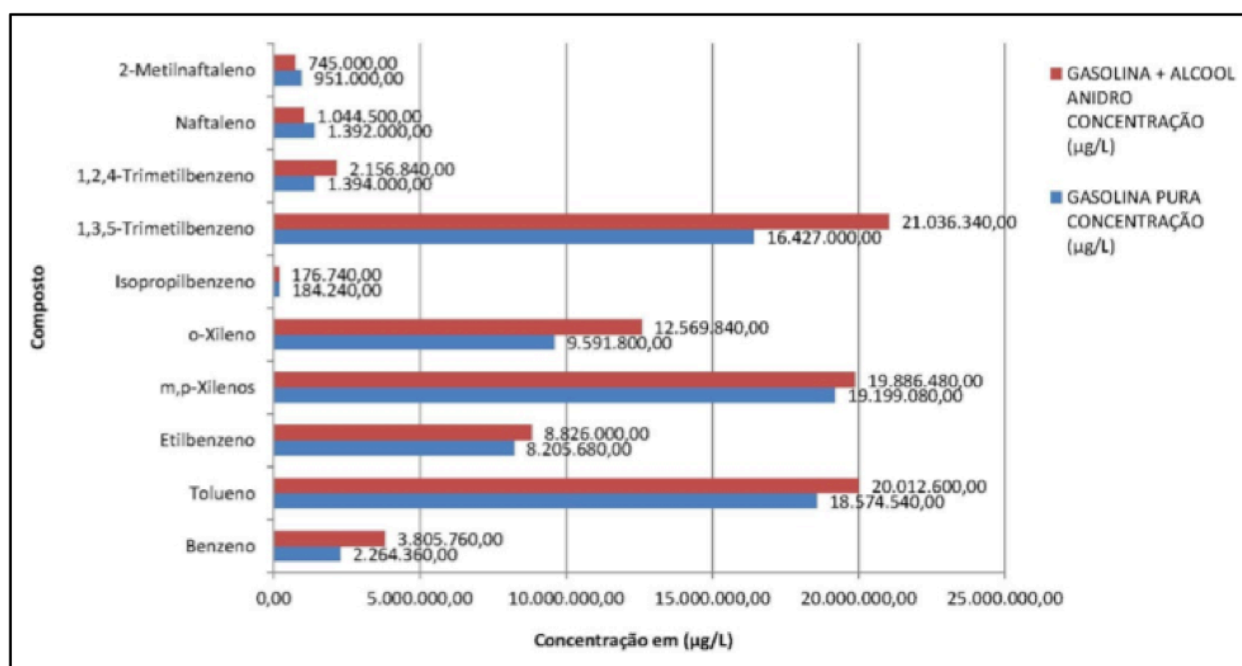


FIGURA 5.1-13 – Resultados analíticos de compostos orgânicos voláteis (COV) da gasolina utilizada nos experimentos de bancada

Os ensaios de bancada para coluna de retenção e coluna de difusão foram definidos para as seguintes misturas: gasolina pura, gasolina (75%) com álcool (25%) em massa e álcool puro, sendo a última somente utilizada para ensaios de coluna de retenção.

5.2 Ensaios de Retenção em Coluna

Foram montadas colunas de solo para determinação da capacidade de campo, avaliação da distribuição da umidade e definição das curvas de retenção da areia normal IPT, dos latossolos vermelho escuro (LE) e vermelho amarelo (LV), considerando água pura, gasolina pura, gasolina com álcool na proporção em massa de 3 para 1 e álcool puro.

Para a obtenção da curva de retenção para areia normal IPT e para os latossolos vermelho escuro (LE) e vermelho-amarelo (LV), foram montadas as seguintes colunas:

- [1] Areia Normal IPT + Água;
- [2] Areia Normal IPT + Gasolina;

- [3] Areia Normal IPT + Gasolina + Álcool;
- [4] Latossolo LE + Água;
- [5] Latossolo LE + Gasolina;
- [6] Latossolo LE + Gasolina + Álcool;
- [7] Latossolo LE + Álcool.
- [8] Latossolo LV + Água;
- [9] Latossolo LV + Gasolina;
- [10] Latossolo LV + Gasolina + Álcool;
- [11] Latossolo LV + Álcool.

A Tabela 5.2-1 apresenta a identificação das colunas montadas para avaliação da capacidade de campo e definição das curvas de retenção dos solos avaliados.

TABELA 5.2-1 Identificação das colunas montadas para avaliação da capacidade de campo e definição das curvas de retenção dos solos avaliados

LATOSSOLO	MISTURA	ENSAIO	INÍCIO	FINAL
Areia Normal IPT	Água	CR-IPT-ÁGUA	18/06/2016	21/06/2016
	Gasolina	CR-IPT-GAS	11/07/2016	15/07/2016
	Gasolina + Álcool	CR-IPT-GAS-ALC	24/07/2016	27/07/2016
Vermelho Escuro (LE)	Água	CR-LE-ÁGUA	06/03/2018	12/03/2018
	Gasolina	CR-LE-GAS	19/03/2018	21/03/2018
	Gasolina + Álcool	CR-LE-GAS-ALC	20/02/2018	28/02/2018
	Álcool	CR-LE-ALC	13/03/2018	15/03/2018
Vermelho-Amarelo (LV)	Água	CR-LV-ÁGUA	07/05/2018	09/05/2018
	Gasolina	CR-LV-GAS	14/05/2018	16/05/2018
	Gasolina + Álcool	CR-LV-GAS-ALC	28/05/2018	30/05/2018
	Álcool	CR-LV-ALC	22/05/2018	24/05/2018

Foram montadas oito colunas de 1,9 metros de altura por 15 centímetros de diâmetro de latossolo LE e LV e três colunas de areia normal IPT de 1,6 metros de altura com o mesmo diâmetro. Na base de cada coluna foi simulado um nível d'água constante, sendo que estas foram saturadas a 100% e não drenadas até o início do ensaio. O teste foi iniciado pela abertura do registro localizado na base da coluna, possibilitando sua drenagem. O tempo de drenagem foi de, aproximadamente, dois dias para coluna de areia normal IPT e quatro dias para as colunas de latossolos LE e LV. Os ensaios foram dados como finalizados quando não se verificou mais saída de água na base da coluna.

Ao final de cada ensaio, foram coletadas amostras a cada 15 centímetros ao longo da coluna para medição da umidade por meio da pesagem da amostra úmida, secagem e posterior pesagem da amostra seca. Na porção inferior da coluna foram coletadas amostras a cada 10 centímetros para detalhar melhor o perfil de umidade. A Figura 5.2-1 apresenta a sequência de montagem das colunas dos latossolos avaliados.

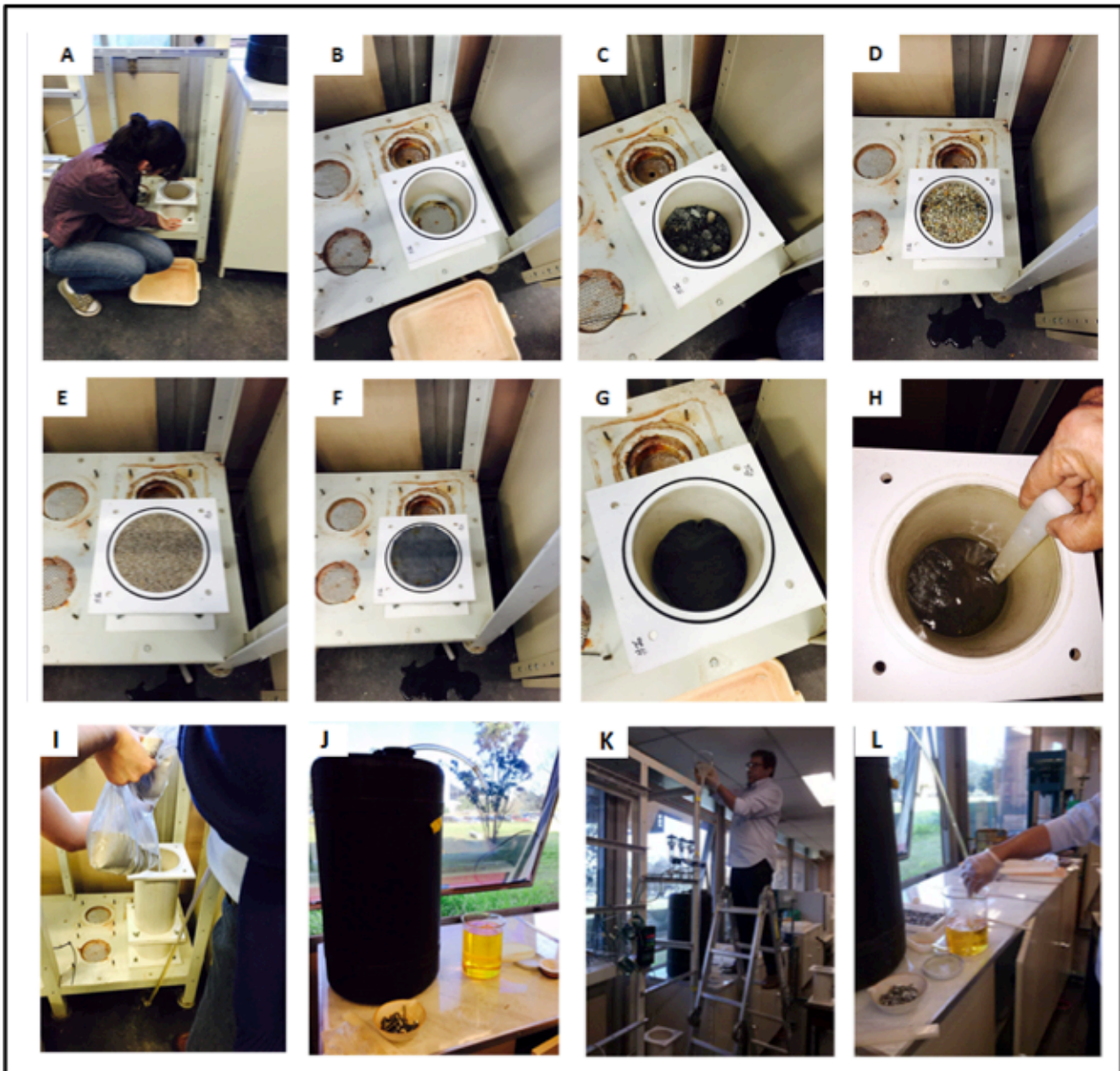


FIGURA 5.2-1 – Esquema das fases de montagem das colunas dos ensaios em coluna para curva de retenção

A Figura 5.2-1 apresenta em [A] a Instalação da base (10 cm) de PVC; [B] colocação do o-ring vaselina para a vedação; [C] deposição da brita para a base do filtro; [D] colocação da areia de granulometria grossa com cascalhos acima da brita e, logo acima, areia de granulometria média; [E] representa a granulometria final do filtro

criado, areia fina; [F] acima do filtro é colocada renda metálica e bidim cortado de acordo com o diâmetro do segmento de PVC; [G] Com o uso de parafusos é conectado o primeiro segmento de 30 cm; [H] saturação da coluna por gasolina por meio de um dreno preso no topo base metálica, assim o material é saturado de baixo para cima; [I] início a deposição de areia fina IPT (2756 g a cada 10 centímetros de altura); [J] armazenamento da gasolina em galões de 50 litros e transferida para o béquero de 2 litros; [K] despejo da gasolina com auxílio de béquero no dreno preso no topo, repetindo-se a deposição de areia e conectando-se novos segmentos; [L] retirada da gasolina do galão por meio de uma mangueira pela diferença de pressão causada por leve sucção na outra extremidade (fora do galão).

Para definição da compactação adequada do latossolo nas colunas foram utilizados os resultados do ensaio de compactação apresentados no item 5.1.3 (Ensaio de Caracterização da Areia Normal IPT e Latossolos).

A montagem da coluna se deu por meio da utilização de anéis cilíndricos de 20 centímetros de altura e 15 centímetros de diâmetro, os quais foram montados em coluna um por vez, facilitando desta forma o trabalho de compactação e saturação com base no calculado para cada coluna. Considerando os dados obtidos no ensaio de compactação, foi definida uma massa de latossolo que deveria preencher totalmente o volume de cada cilindro da coluna. Para padronização dos ensaios foi determinado que a densidade relativa do solo a ser utilizada fosse a de 80% do grau de compactação máxima, ou seja, a densidade utilizada foi 80% da densidade máxima seca, isto é, $1,2712 \text{ g/cm}^3$ ($0,8 \times 1,589 \text{ g/cm}^3$) para o latossolo vermelho escuro (LE) e $1,3904$ ($0,8 \times 1,738 \text{ g/cm}^3$) para o vermelho-amarelo (LV).

5.3 Ensaio com Colunas de Difusão

Os ensaios com colunas de difusão tiveram como objetivo a avaliação do comportamento do vapor de COV provenientes da gasolina pura ou da mistura gasolina com álcool ao longo de colunas de difusão com latossolo vermelho escuro (LE) e latossolo vermelho-amarelo (LV). Os dados gerados nesses testes possibilitaram a avaliação qualitativa do COV em fase vapor por meio do monitoramento em tempo real (ver seção 5.3.3.1) de seu comportamento ao longo da coluna de difusão, bem como aplicação em estado transiente do fluxo difusivo de

vapores utilizando as equações de Stefan-Maxwell para cálculo dos coeficientes de difusão efetiva, considerando os resultados analíticos laboratoriais obtidos para as amostras de COV coletadas.

Preliminarmente, com objetivo de calibração dos experimentos principais da tese (ensaio de difusão nas colunas de latossolo), optou-se por realizar os mesmos ensaios em colunas de areia normal IPT. A Tabela 5.3-1 apresenta a identificação das colunas de difusão montadas para a areia normal IPT e para os latossolos vermelho escuro (LE) e vermelho-amarelo (LV).

Foram escolhidas duas faixas saturação definidas em função de umidades específicas. A primeira chamada de “UMIDADE NATURAL” é definida pela umidade obtida pela secagem ao ar ambiente dos dois materiais avaliados. A segunda chamada “UMIDADE CONTROLADA” é definida pela umidade induzida para obtenção de saturações em torno de 35% da capacidade de campo.

TABELA 5.3-1 – Identificação das células de difusão montadas para avaliação do comportamento do COV na areia IPT e nos latossolos avaliados em diferentes graus de saturação

MATERIAL	CONTAMINANTE	UMIDADE (%)	SATURAÇÃO (%)	COLUNA
AREIA IPT	Gasolina	1,7	5,0	IPT-GP-NAT
		6,8	20,0	IPT-GP-CON
Vermelho Escuro (LE)	Gasolina	2,1	5,1	LE-GP-NAT
		12,1	33,8	LE-GP-CON
	Gasolina + Álcool	2,1	5,1	LE-GA-NAT
		13,0	35,9	LE-GA-CON
Vermelho Amarelo (LV)	Gasolina	3,5	10,6	LV-GP-NAT
		8,7	36,6	LV-GP-CON
	Gasolina + Álcool	3,5	10,6	LV-GA-NAT
		8,5	36,1	LV-GA-CON

A coluna de difusão foi montada em vidro de 0,8 metro de altura e 13 (12,954 interno) centímetros de diâmetro, composta por um compartimento basal (camada Inferior – CI) para receber o vapor de COV gerado em condições ambiente a 22 °C, partindo de um recipiente acessório com gasolina (ensaio de monitoramento qualitativo em tempo real, seção 5.3.3.1) ou com fase dissolvida em água (ensaio de monitoramento quantitativos para análises químicas, seção 5.3.3.2), um compartimento intermediário (câmara de difusão – CD) no qual foi acomodada a areia normal IPT ou latossolo a ser avaliado e um compartimento superior (câmara superior – CS) para medição dos

vapores residuais que migraram por difusão ao longo de CD até a parte superior da coluna. O compartimento intermediário possui quatro alturas de medição de vapores (h_1 a 0 centímetro da base da CD, h_2 a 10 centímetros da base da CD, h_3 a 20 centímetros da base da CD e h_4 a 30 centímetros da base da CD), e quatro pontos para aquisição de amostras de vapor para análise química laboratorial. O compartimento basal possui um ponto de medição de vapores, um ponto para drenagem (em caso de necessidade) e amostragem de vapores, e o acesso da gasolina. O compartimento superior possui um ponto de medição de vapores, pressão e temperatura, e um acesso para aquisição de amostras de vapor para análise química laboratorial. A Figura 5.3-1 apresenta o desenho esquemático e a Figura 5.3-2 apresenta as fotos com os detalhes da coluna de difusão.

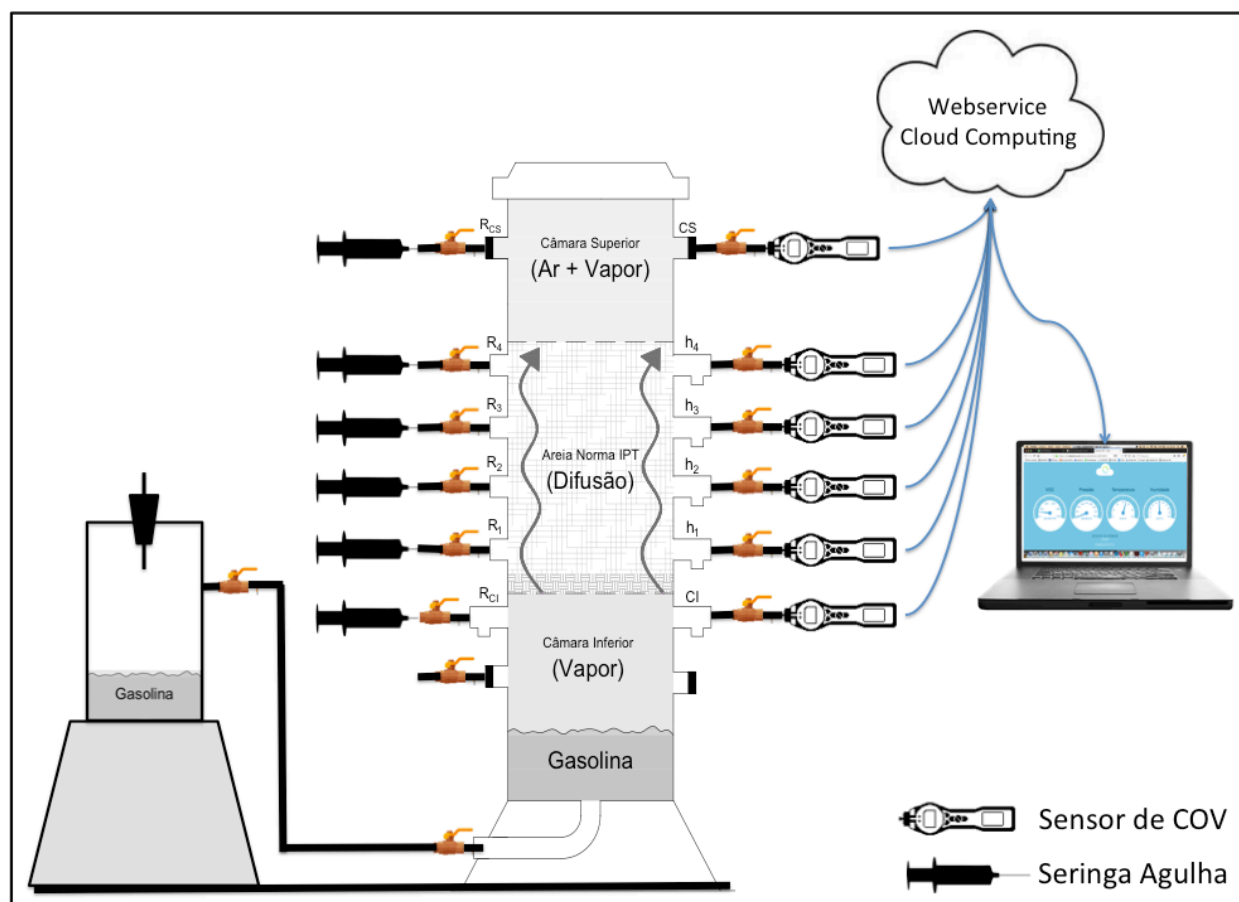


FIGURA 5.3-1 – Desenho esquemático da coluna de difusão



FIGURA 5.3-2 – Detalhes da coluna de difusão

Após cada experimento, a coluna era totalmente desmontada, lavada e descontaminada com água destilada/deionizada e detergente não fosfatado, e seca com jato de ar pressurizado. As conexões de teflon® eram retiradas e substituídas por novas conexões para evitar contaminação cruzada das medições de vapores de COV. A coluna era lavada com detergente não fosfatado deionizado e enxaguada com água corrente. Após enxague e jateamento de ar, a coluna era colocada em ar ambiente para secagem por 12 horas, em média. Após secagem, a coluna era remontada e todas as conexões e registros testados para verificação de ocorrência de vapores de COV com auxílio da utilização do detector portátil de COV por fotoionização (PID)

modelo PHOCHECK TIGER RBC. Caso não fossem detectadas concentrações de COV nos compartimentos das colunas e nas saídas/registros, a coluna era dada como limpa e, então, os testes de vedação e estanqueidade eram procedidos.

Antes das montagens das colunas de difusão foram realizados testes de vedação e estanqueidade para verificação de possíveis vazamentos nas conexões e registros da coluna. Para tanto, com os registros fechados e tampa superior selada, a coluna era submetida a uma pressão positiva constante de 20 mmhg por 5 minutos. Caso os manômetros não registrassem perdas de pressão em nenhum compartimento, a coluna era considerada estanque e a montagem do experimento poderia ser realizada.

5.3.1 Montagem da coluna da difusão para areia normal IPT

A saturação da areia normal IPT, considerando os graus de saturação propostos para os ensaios (5% e 20%), foi o primeiro passo para a montagem de todas as colunas de difusão considerando este material. A partir da densidade de grãos ($\rho_s = 2,63 \text{ g/cm}^3$) e do índice de vazios ($e = 0,89$) da areia normal IPT, foi calculada a densidade seca ($\rho_d = 1,38 \text{ g/cm}^3$), utilizando a fórmula abaixo:

$$\rho_d = \frac{\rho_s}{e+1} \quad (33)$$

Para garantir que a compactação fosse feita de forma mais homogênea possível ao longo da coluna, foi considerado que a cada 05 centímetros de altura fosse realizado sucessivamente um ciclo de compactação até o preenchimento total do seu compartimento intermediário (CD). Sendo assim, foi calculada a massa de 7.270,39 gramas para um volume de $5.268,40 \text{ cm}^3$, considerando uma altura total de 40 centímetros e área da base de $131,71 \text{ cm}^2$.

Como descrito anteriormente, os ensaios foram realizados para diferentes saturações, 5% e 20%, sendo necessário o cálculo adequado da umidade necessária para cada grau de saturação proposta utilizando as equações (34) e (35), nas quais G_s é a densidade relativa; ρ_s é a densidade de grãos; ρ_w , a densidade da água; S_r , a saturação; e , o índice de vazios; e w , a umidade.

$$G_s = \frac{\rho_s}{\rho_w} \quad (34)$$

$$Sr \text{ E} = w \text{ Gs} \quad (35)$$

A Tabela 5.3-2 apresenta as umidades para cada grau de saturação utilizado nos ensaios de difusão para areia normal IPT.

TABELA 5.3-2 - Umidades para cada grau de saturação utilizado nos ensaios de difusão para areia normal IPT

Saturação (%)	Umidade necessária (%)	Quantidade de água para 7270,39 gramas de massa
5	1,7	123,02 gramas
20	6,8	492,06 gramas

A coluna foi preenchida sequencialmente em 08 intervalos de 05 centímetros de altura, sendo que a sequência de preparação da areia normal IPT para cada intervalo foi a descrita abaixo:

1. separar a massa de areia necessária para cada um dos oito intervalos, ou seja, 908,80 gramas por intervalo;
2. separar massa de água em uma proveta necessária para cada um dos oito intervalos, ou seja, 15,38 gramas de água por intervalo, no caso de saturação de 5%; e 61,51 gramas de água por intervalo, no caso de saturação de 20%;
3. adicionar a massa de água e a massa de areia em uma tigela e misturar até homogeneizar;
4. colocar em um saco e deixar fechado por 24 horas à temperatura de 22 °C.

A Figura 5.3-3 apresenta a sequência de preparação da areia normal IPT para montagem da coluna de difusão.

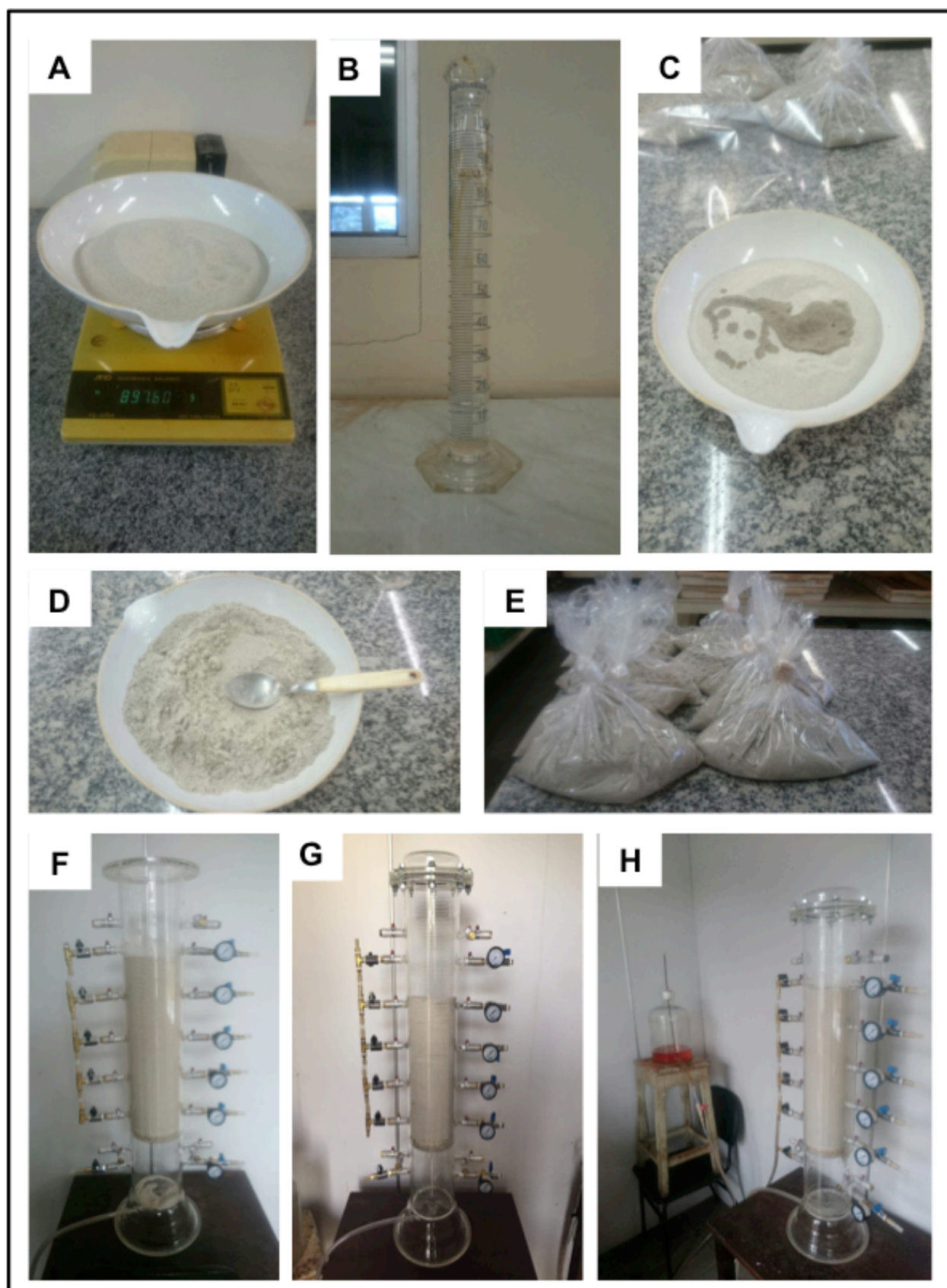


FIGURA 5.3-3 – Sequência de preparação da areia normal IPT para montagem da coluna de difusão

5.3.2 Montagem da coluna de difusão para latossolos

A montagem da coluna de difusão para os latossolos foi similar à montagem para areia normal IPT. Entretanto, para os latossolos avaliados, foi necessário estabelecer o grau de compactação necessário para que a coluna de solo fosse representativa das condições naturais de sua ocorrência em campo nos pontos amostrados. Para tanto, foram utilizados os resultados dos ensaios de compactação realizados para o latossolo vermelho escuro (LE) e vermelho-amarelo (LV) (ver item 5.1.3.4 - Ensaio de Caracterização da Areia Normal IPT e Latossolo). Não foram utilizados os dados de densidade aparente e densidade de grãos porque o objetivo do presente Projeto não é caracterizar o processo de difusão especificamente para latossolos vermelho escuro (LE) e vermelho amarelo (LV), mas sim entender esta dinâmica em materiais mais argilosos e materiais menos argilosos, representados pelos latossolos LE e LV, respectivamente.

Com objetivo de estabelecer um padrão para todos os ensaios, foi definido que a densidade relativa do solo a ser utilizada seria a de 80% do grau de compactação máximo, ou seja, a densidade utilizada foi 80% da densidade máxima seca, ou ainda, $1,27 \text{ g/cm}^3$ ($0,8 \times 1,58 \text{ g/cm}^3$) para o latossolo vermelho escuro (LE) e $1,39$ ($0,8 \times 1,73 \text{ g/cm}^3$) para o vermelho-amarelo (LV). Com base nas densidades acima, o volume de $5.268,40 \text{ cm}^3$ (altura de 40 cm e área da base de $131,71 \text{ cm}^2$ da CD), foi calculada a massa de 6.690,87 gramas para o latossolo vermelho escuro (LE) e 7.323,08 gramas para o vermelho-amarelo (LV). O solo foi compactado ao longo da coluna de tal forma que fosse formado um corpo de prova o mais homogêneo possível.

Os ensaios realizados para os latossolos LE e LV foram executados para a saturação obtida partindo da umidade natural obtida antes de cada ensaio, bem como com a saturação controlada em torno de 35%. A umidade natural (obtida pela secagem ao ar ambiente dos dois materiais avaliados) do latossolo vermelho escuro é de 2,12 a 2,17% e a do vermelho-amarelo é de 3,53 a 3,58%, obtidas nos ensaios de densidade dos grãos e densidade natural. A Tabela 5.3-3 apresenta as umidades para cada grau de saturação utilizado nos ensaios de difusão para os latossolos avaliados. Os cálculos apresentados na Tabela 5.3-3 foram realizados com base nas equações (36) e (37), nas quais n é a porosidade total; ρ_s é a densidade de grãos; ρ_d é a densidade seca; ρ_w , a densidade da água; S_r , a saturação; e w , a umidade.

$$n = 1 - (\rho_d/\rho_s) \quad (36)$$

$$Sr = \frac{(1-n)}{n} * w * (\rho_s/\rho_w) \quad (37)$$

TABELA 5.3-3 - Umidades para cada grau de saturação utilizado nos ensaios de difusão para os latossolos vermelho escuro (LE) e vermelho-amarelo (LV)

LATOSSOLO	CONTAMINANTE	SATURAÇÃO	MASSA DE LATOSSOLO (gramas)	SAT (-)	UMI (-)	MASSA DE ÁGUA (gramas)
VERMELHO ESCURO	GASOLINA PURA	NATURAL	6.690,87	5,07	2,13	-
		CONTROLADA		33,80	12,09	808,93
	GASOLINA E ÁLCOOL	NATURAL		5,07	2,13	-
		CONTROLADA		35,87	12,96	867,14
VERMELHO AMARELO	GASOLINA PURA	NATURAL	7.323,08	10,60	3,53	-
		CONTROLADA		36,56	8,65	633,45
	GASOLINA E ÁLCOOL	NATURAL		10,60	3,53	-
		CONTROLADA		36,11	8,50	622,46

A coluna foi preenchida sequencialmente em 08 intervalos de 05 centímetros de altura, sendo que a sequência de preparação dos latossolos para cada intervalo foi a descrita abaixo:

1. separar a massa de latossolo necessária para cada um dos oito intervalos, ou seja, 836,36 gramas para o vermelho escuro (LE) e 915,39 gramas para o vermelho-amarelo (LV), por intervalo;
2. separar em uma proveta e pesar massa de água necessária para cada um dos oito intervalos, ou seja, 23,93 gramas de água por intervalo de vermelho escuro (LE) e 17,32 gramas de água por intervalo de vermelho-amarelo (LV), no caso de saturação controlada e gasolina pura.
3. adicionar a massa de água e a massa de solo em uma tigela e misturar até homogeneizar;
4. colocar em um saco e deixar fechado por 24 horas à temperatura ambiente de 22 °C.

5.3.3 Execução dos ensaios de difusão para areia normal IPT e latossolos

Após a montagem da coluna de difusão eram procedidos os ensaios de difusão, constituídos (1) pelo monitoramento em tempo real *on-line* das concentrações de vapores de COV ao longo da célula de difusão (monitoramento de COV), bem como (2) aquisição de amostras de vapor para serem analisadas quimicamente em laboratório (análises químicas de benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros de xilenos). O laboratório utilizado para a realização das análises químicas foi Laboratório Vapor Solutions LTDA.

O primeiro passo de cada ensaio foi a medida de concentração inicial em todos os pontos de monitoramento da coluna (câmara inferior-CI, 1º nível-h1, 2º nível-h2, 3º nível-h3 e câmara superior-CS) para que fosse aferida a concentração de partida do experimento. Após a medição inicial realizada por fotoionização (PID) por meio do detector portátil de COV, modelo PHOCHECK TIGER RBC, era aberto o registro do reservatório de gasolina conectado por mangueira de teflon a CI da coluna de modo que o vapor pudesse se deslocar para esta câmara. Para os ensaios de difusão a altura de monitoramento e amostragem nível-h4 da CD não foi utilizada.

5.3.3.1 Ensaio de Difusão para Medições de Vapores Totais de COV

As medições de vapores totais de COV foram realizadas por meio da utilização de sensores de medição acoplados nos pontos de medição CI, h1, h2 e h3 e CS. As medições de vapores de COV foram tomadas em tempo real durante todo o experimento a cada minuto por um período de teste de seis dias corridos. As medições eram enviadas *on-line* para um servidor de processamento em nuvem (*cloud processing*), que acumulava as medidas e acompanhava a execução do experimento, visando identificar quedas de energia e de sinal de Wi-Fi, garantindo a integridade dos dados.

Os sensores de medição em tempo real de vapores de COV foram desenvolvidos especificamente para este projeto pela empresa sueca Bafication Inc. A coluna de difusão com os sensores de leitura de vapores totais de COV é apresentada na Figura 5.3-4.

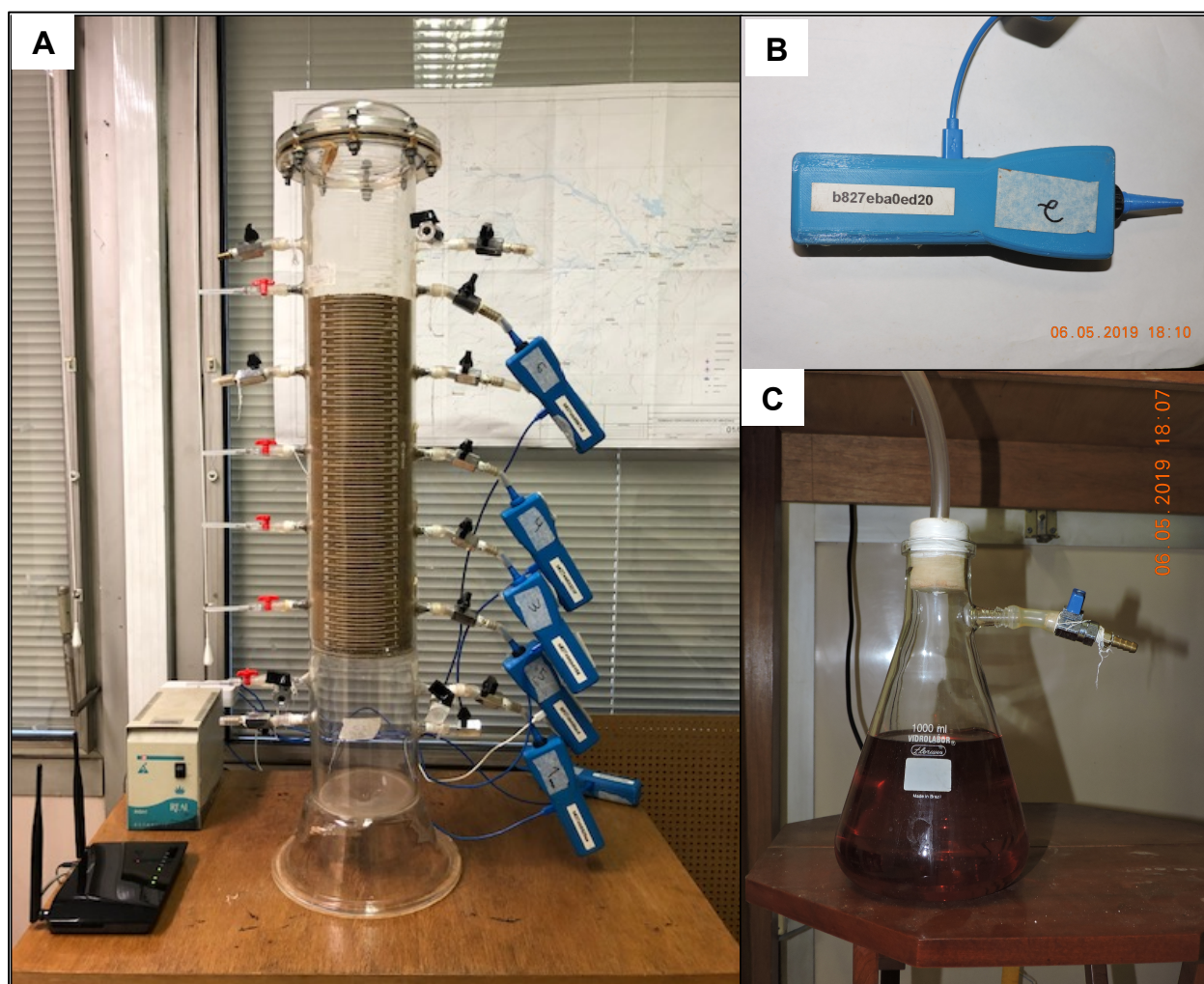


FIGURA 5.3-4 – Coluna de difusão de vapores montada com os sensores de medição de COV

5.3.3.1.1 Sensores de Medição de COV on-line

O monitoramento em tempo real das concentrações de COV ao longo dos ensaios realizados foi realizado com o auxílio de um equipamento de medição com o qual foi possível realizar leituras de COV (ppm) a cada minuto, o qual foi conectado à internet por rede de Wi-Fi (*Wireless Fidelity*) e os dados foram enviados para um servidor de dados em nuvem (*cloud computing*). Esta estratégia possibilitou o acompanhamento dos experimentos *on line* com aquisição e tratamento de concentrações em ppm de COV a cada minuto ensaiado.

A estratégia descrita acima foi buscada após a falha na estratégia originalmente dimensionada para o projeto. Inicialmente eram obtidas leituras de COV nas alturas de

monitoramento por meio de um fotoionizador PHOCHECK RBC (PID), conforme apresentado na Figura 5.3-5. Na Figura 5.3-5 também é apresentado um exemplo de gráfico montado com os dados obtidos com o sensor de COV em tempo real.

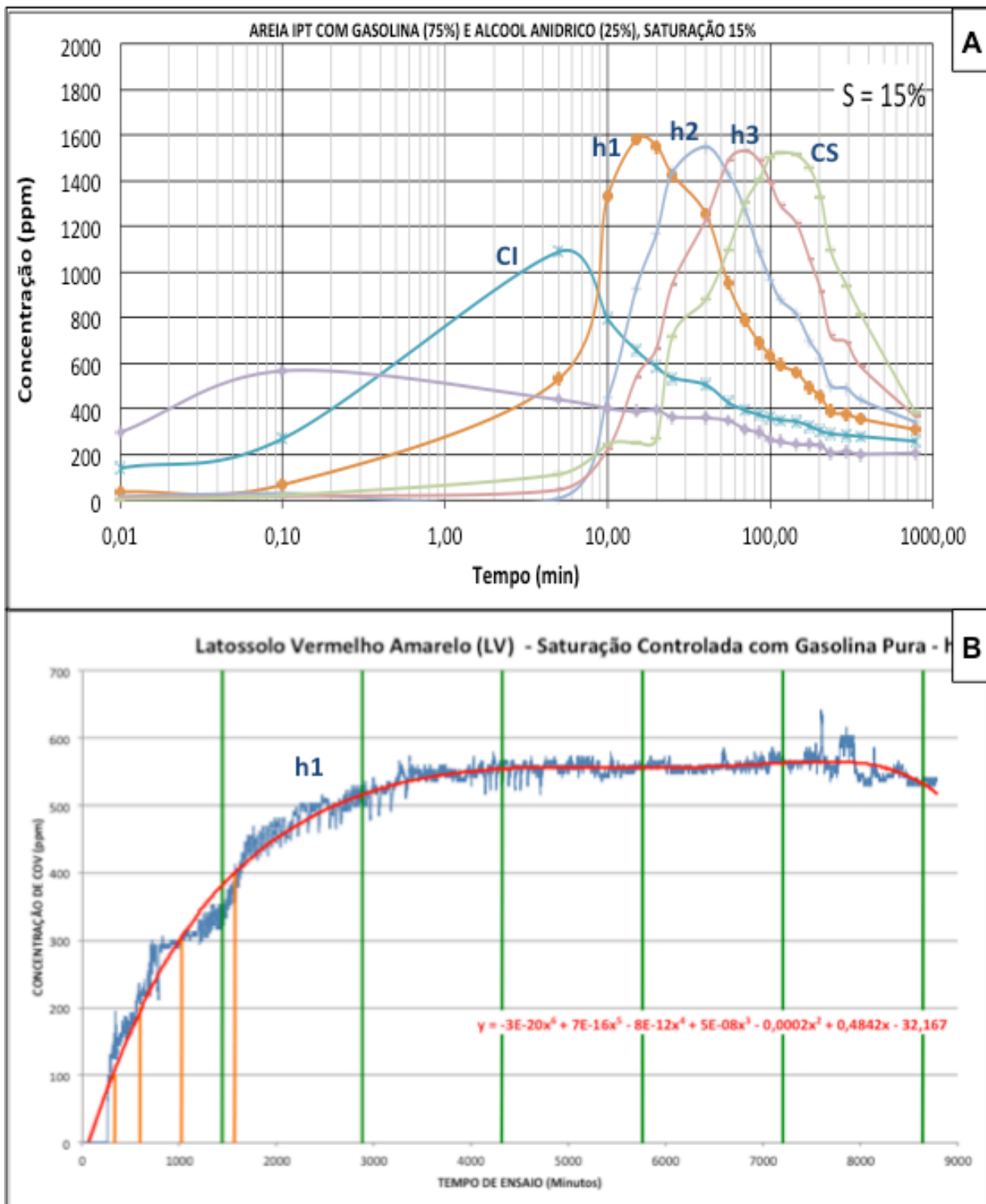


FIGURA 5.3-5 – Curvas tempo por concentração de COV geradas com PID e com sensor em tempo real

Na Figura 5.3-5, pode-se observar a influência da quantidade de dados disponíveis na conformação da curva tempo por concentração. Nos ensaios preliminares realizados com o PID (Figura A), obteve-se em média 20 medidas por ensaios por altura, num total de 95 medidas. Já no ensaio com o sensor de monitoramento em tempo real (Figura B) foram obtidas 8.640 medidas por altura de amostragem, somando 43.200 medidas por ensaio. Pode-se observar que as medidas em tempo real proporcionaram curvas experimentais mais próximas da realidade de deslocamento dos COV ao longo da coluna, ao passo que as medidas realizadas com PID apresentaram curvas com distorções que não representam de forma fiel este deslocamento.

Os sensores utilizados são do tipo vapor/gás e servem para medir a concentração destes compostos em ar ambiente de espaços fechados ou abertos. Existe uma grande oferta destes sensores, os quais variam em tecnologia e em função do vapor/gás que se pretende monitorar. O gás metano (CH_4), o dióxido de carbono (CO_2), gás liquefeito de petróleo (GLP), hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO), álcool, fumaça, compostos orgânicos voláteis (COV), são alguns gases ou misturas complexas em fase vapor que podem ser monitoradas e acompanhadas em tempo real.

Alguns sensores possuem um resistor variável integrado que altera seu valor de acordo com a concentração de vapor ou gás, sendo a medida função da variação da resistência (maior concentração; menor resistência). Associado ao resistor variável trabalha um resistor de carga para ajustar a sensibilidade e precisão do sensor, bem como um terceiro resistor usado para o aquecedor do sensor na temperatura necessária ao funcionamento adequado. Neste caso, a calibração do sensor dependerá da faixa de medição, ou seja, para concentrações mais elevadas o sensor deve ser calibrado com um valor alto para o resistor de carga, proporcionando leituras muito precisas, porém sensíveis (IONESCU e VANCU, 1996).

Para montagem do equipamento de monitoramento de vapores de COV em tempo real ao longo da coluna de latossolo foi utilizado o sensor TGS 2620, fabricado pela empresa Figaro Inc. Este sensor é montado com uma lâmina semicondutora de óxido de alumínio associado a um resistor usado para o aquecedor do sensor na temperatura ideal de funcionamento. O TGS 2620 tem alta sensibilidade aos vapores de COV, bem como outros vapores voláteis. A Figura 5.3-6 apresenta o sensor utilizado para a montagem do equipamento de monitoramento de COV em tempo real.

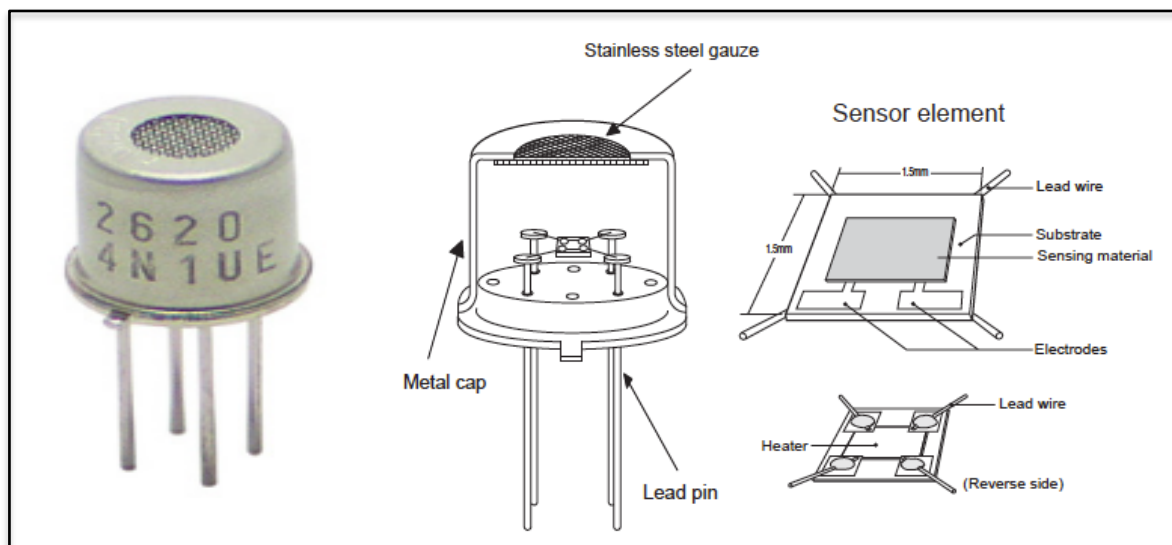


FIGURA 5.3-6 – Sensor TGS 2620 utilizado para a montagem do equipamento de monitoramento (modificado de Figaro, 2019).

A relação entre a resistência do sensor e a concentração do gás desoxidante pode ser expressa pela seguinte equação para uma determinada faixa de concentração:

$$R_s = A[C]^{-\alpha}$$

ONDE:

- R_s Resistência Elétrica de Sensor
- A Constante
- C Concentração do Vapor/Gás
- α Fator de decaimento da curva de R_s

Para montagem do equipamento de medição foi desenvolvido pela empresa suéca Bafication, um circuito elétrico simples, o qual pôde converter a mudança de resistividade elétrica em um sinal de saída que corresponde à concentração de gás. O monitoramento em tempo real foi viabilizado por um equipamento (FIGURA 5.3-7) que trabalha com o circuito elétrico supramencionado, com um software de tratamento de dados (python, php, html, javascript e banco de dados sql) e o sensores TGS 2620. Também foram colocados no equipamento sensores de temperatura, pressão e umidade. A Figura 5.3-7 apresenta o equipamento para medição de COV desenvolvido para o projeto.

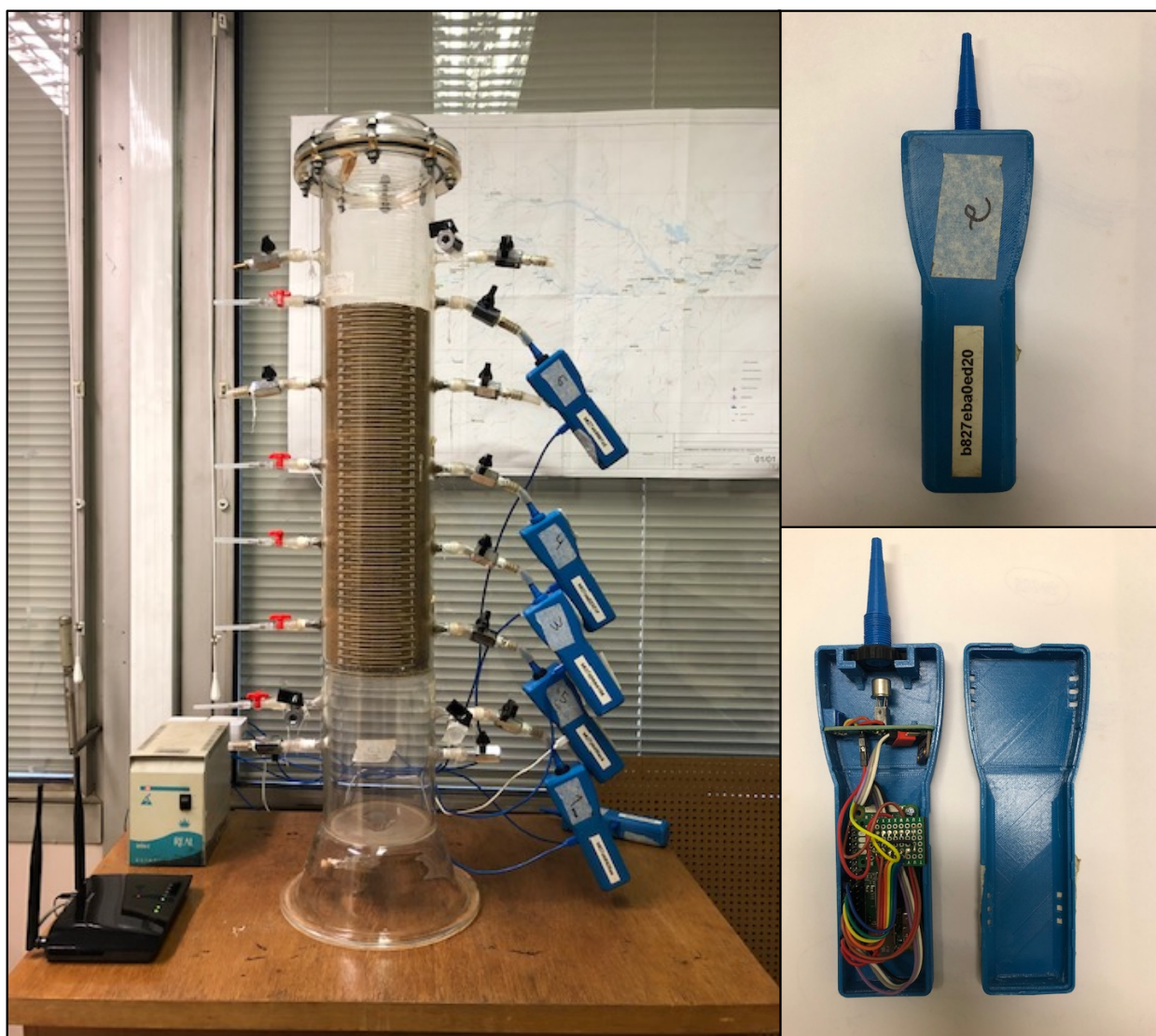


FIGURA 5.3-7 – Equipamento para medição de COV desenvolvido para o projeto

5.3.3.2 Ensaio de Difusão para Análise Química de Vapores de COV

Durante os testes de difusão para análises químicas de COV, foram coletadas amostras de vapor para envio a laboratório, com o objetivo de quantificar analiticamente as concentrações de benzeno, tolueno, etil benzeno e isômeros de xilenos. Estas amostras foram coletadas especificamente nas alturas de medição CI, h1, h2, h3 e CS em todos os ensaios realizados, visando avaliar o comportamento difusivo destes compostos ao longo coluna de difusão considerando o tempo de ensaio. A Figura 5.3-5 apresenta a sequência de aquisição de amostras de vapores de COV durante o ensaio.

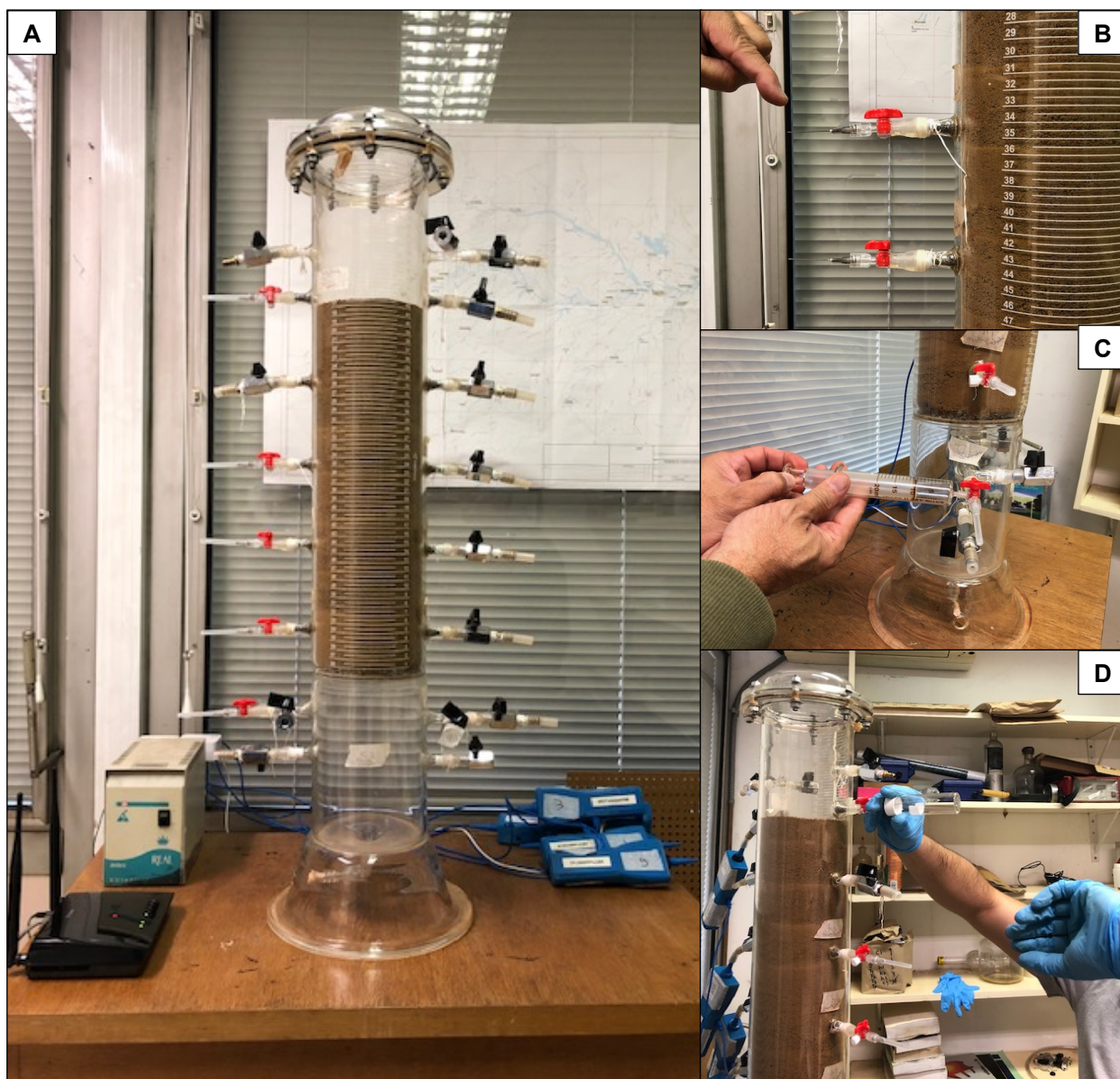


FIGURA 5.3-5 – Sequência de aquisição de amostras de vapores de COV para análises químicas

A aquisição das amostras ocorreu em cada altura de medição (CI, h1, h2, h3 e CS) para T0 (início do ensaio após 10 minutos da abertura do registro da gasolina pura ou álcool e gasolina), T1 (24 horas após início), T2 (48 horas após início), T3 (72 horas após início) e TF (96 horas após início). Foram realizados quatro ensaios para o latossolo vermelho escuro (gasolina pura com umidade natural e controlada; gasolina com álcool com umidade natural e controlada) e quatro ensaios para o vermelho-amarelo (gasolina pura com umidade natural e controlada; gasolina com álcool com umidade natural e controlada), totalizando 200 amostras coletadas para ensaios analíticos laboratoriais.

No início de cada amostragem e em cada altura de amostragem era realizada a purga, por meio de utilização de seringas de vidro de 20 ml fabricadas pela Artiglass, e agulhas descartáveis de 60 mm de comprimento e 0,25 mm de calibre de 10 ml de ar, para retirada dos vapores estagnados no ponto de coleta. Após a purga, para aquisição da amostra, um recipiente de vidro de 40 ml já evacuado era inserido na agulha instalada no ponto de amostragem por um tempo de 30 segundos. Após a aquisição da amostra o vial era identificado com o número do ensaio, altura amostrada, data e hora da amostragem.

A Figura 5.3-5 apresenta os aparatos utilizados no processo de evacuação dos *vials* em laboratório e detalhes do FID utilizado para a análise laboratorial.



FIGURA 5.3-6 – Cromatógrafo a Gás (CG) com detector de Ionização de Chama (FID) e detalhamento da evacuação dos vials

As análises químicas foram realizadas por cromatógrafo a gás (CG) dotado a um *Flame Ionization Detector* (FID). O cromatógrafo a gás (CG) trata-se de um sistema em que os compostos são separados em uma coluna capilar. Após a separação no

cromatógrafo a gás os compostos atingem, cada um em seu tempo de retenção, o FID, gerando um sinal elétrico que é interpretado por um software (Peak Simple Version 4.51). Em conjunto, o CG e o FID permitem uma análise qualitativa e quantitativa dos compostos estudados.

6 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Para melhor entendimento dos dados gerados no presente estudo, a apresentação e discussão dos resultados foram divididas em três grupos:

- Resultados relativos aos ensaios de coluna de retenção;
- Resultados relativos aos ensaios de coluna de difusão para monitoramento em tempo real das concentrações de COV;
- Resultados relativos aos ensaios de coluna de difusão para coleta de amostras de VOC e realização de análises químicas laboratoriais de BTEX.

A Tabela 6-1 apresenta um resumo dos resultados dos ensaios geotécnicos que foram utilizados para montagem e execução dos ensaios realizados no presente estudo.

TABELA 6-1 – Resumo dos resultados dos ensaios geotécnicos para os latossolos LE e LV

ENSAIO	PARÂMETRO	AREIA NORMAL IPT	VERMELHO ESCURO	VERMELHO AMARELO
ÍNDICE DE VAZIOS	$e_{\max}$	1,040	-	-
	$e_{\min}$	0,820	-	-
	e_{nat}	0,897	-	-
GRANULOMETRIA	AREIA	100%	32,00%	69,04%
	SILTE	-	18,17%	6,09%
	ARGILA	-	49,83%	24,87%
LIMITES DE LIQUEDEZ E PLASTICIDADE	LL	-	29,5%	35,3%
	LP	-	16,5%	27,0%
	IP	-	13,0%	8,3%
ENSAIO DE COMPACTAÇÃO	UMIDADE ÓTIMA	-	25,4%	17,5%
	DENSIDADE SECA	-	1,589 g/cm ³	1,738 g/cm ³
DENSIDADE NATURAL		-	1,38 g/cm ³	1,49 g/cm ³
DENSIDADE DE GÃOS		2,69 g/cm ³	2,73 g/cm ³	2,59 g/cm ³

6.1 Curvas de Retenção

No presente estudo foram desenvolvidas curvas de retenção para o latossolos vermelho escuro (LE) e vermelho-amarelo (LV), considerando não somente água como líquido entre poros, mas, também, misturas como gasolina pura, gasolina com álcool e álcool puro. As curvas de retenção obtidas auxiliaram na definição de parâmetros, tais como sucção matricial de entrada de ar para estimativa da franja capilar e capacidade de campo.

As Tabelas 6.1-1 e 6.1-2 apresentam a consolidação dos dados utilizados para esta análise aos latossolos LE e LV, respectivamente.

TABELA 6.1-1 – Dados para calibração das curvas de retenção para o latossolo vermelho escuro

	VERMELHO ESCURO - H2O 100%			VERMELHO ESCURO - GAS 100%			VERMELHO ESCURO - GAS 75% ALC 25%			VERMELHO ESCURO - ALC 100%		
e	(-)	1,148		(-)	1,148		(-)	1,148		(-)	1,148	
G	(-)	2,73		(-)	2,73		(-)	2,73		(-)	2,73	
ρ_d	(g/cm3)	1,27		(g/cm3)	1,27		(g/cm3)	1,27		(g/cm3)	1,27	
$\rho_{liquido}$	(g/cm3)	1,00		(g/cm3)	0,75		(g/cm3)	0,76		(g/cm3)	0,79	
α	(1/cm)	0,01		(1/cm)	0,03		(1/cm)	0,02		(1/cm)	0,01	
n	(-)	1,70		(-)	1,60		(-)	1,50		(-)	1,40	
m	(-)	0,41		(-)	0,38		(-)	0,33		(-)	0,29	
θ_R	(-)	0,10		(-)	0,02		(-)	0,02		(-)	0,07	
θ_{SAT}	(-)	0,53		(-)	0,53		(-)	0,47		(-)	0,53	
%<2mm	(%)	48		(%)	48		(%)	48		(%)	48	
A	%	0,27		%	0,27		%	0,27		%	0,27	
v a 20°C	(cP)	1,002		(cP)	0,600		(cP)	0,74		(cP)	1,170	
γ	(dyn/cm)	71,97		(dyn/cm)	21,80		(dyn/cm)	21,92		(dyn/cm)	22,27	
CC	(%)	43,00		(%)	23,80		(%)	28,30		(%)	41,80	
FC	(cm)	100,00		(cm)	33,33		(cm)	50,00		(cm)	83,33	
Altura (cm)	Sucção (kPa)	w (%)	S (%)	Sucção (kPa)	w (%)	S (%)	Sucção (kPa)	w (%)	S (%)	Sucção (kPa)	w (%)	S (%)
190	19,00	27,86	66,28	14,25	14,25	33,89	14,44	17,62	41,91	14,99	29,67	70,58
175	17,50	28,68	68,24	13,13	18,39	43,76	13,30	18,75	44,60	13,81	29,02	69,04
160	16,00	30,97	73,68	12,00	20,01	47,61	12,16	23,86	56,76	12,62	30,87	73,43
155	15,50	29,89	71,11	11,63	18,20	43,30	11,78	23,32	55,48	12,23	31,18	74,16
140	14,00	29,73	70,72	10,50	18,78	44,67	10,64	23,00	54,71	11,05	33,01	78,52
135	13,50	29,91	71,15	10,13	22,64	53,87	10,26	25,46	60,56	10,65	32,92	78,32
125	12,50	29,88	71,09	9,38	22,31	53,08	9,50	25,92	61,67	9,86	31,69	75,38
115	11,50	34,71	82,58	8,63	26,12	62,14	8,74	24,81	59,02	9,07	34,14	81,23
100	10,00	33,76	80,32	7,50	32,03	76,21	7,60	25,93	61,68	7,89	35,22	83,77
95	9,50	31,48	74,89	7,13	26,29	62,55	7,22	24,56	58,43	7,50	37,52	89,26
85	8,50	34,98	83,22	6,38	27,10	64,46	6,46	24,64	58,62	6,71	39,29	93,48
70	7,00	36,61	87,08	5,25	30,98	73,70	5,32	22,70	54,00	5,52	34,87	82,94
65	6,50	37,20	88,49	4,88	25,73	61,21	4,94	25,36	60,34	5,13	36,93	87,86
55	5,50	36,62	87,11	4,13	31,64	75,27	4,18	26,36	62,70	4,34	36,01	85,67
40	4,00	38,85	92,42	3,00	31,42	74,74	3,04	27,87	66,30	3,16	36,11	85,90
35	3,50	39,94	95,02	2,63	28,91	68,78	2,66	29,12	69,27	2,76	35,54	84,54
25	2,50	40,13	95,46	1,88	35,36	84,13	1,90	30,31	72,10	1,97	38,62	91,88
10	1,00	42,92	102,11	0,75	38,96	92,69	0,76	36,61	87,10	0,79	40,77	96,99
ρ_d	Densidade do solo			v a 20°C	Viscosidade a 20°C			α, n, m	Constantes de van Genuchten			
$\rho_{liquido}$	Densidade do líquido			γ	Tensão Superficial			e	Índice de vazios			
θ_R	Teor de umidade volumétrica Residual			CC	Capacidade de Campo			G	Porosidade Relativa			
θ_{SAT}	Teor de umidade volumétrica Saturada			FC	Franja Capilar			A	Atividade do solo (IP/%<2mm)			

TABELA 6.1-2 – Dados para calibração das curvas de retenção para o latossolo vermelho-amarelo

	VERMELHO AMARELO - H2O 100%			VERMELHO AMARELO - GAS 100%			VERMELHO AMARELO - GAS 75% ALC 25%			VERMELHO AMARELO - ALC 100%		
e	(-)	0,86		(-)	0,86		(-)	0,86		(-)	0,86	
G	(-)	2,59		(-)	2,59		(-)	2,59		(-)	2,59	
ρ_d	(g/cm3)	1,39		(g/cm3)	1,39		(g/cm3)	1,39		(g/cm3)	1,39	
$\rho_{liquido}$	(g/cm3)	1,00		(g/cm3)	0,75		(g/cm3)	0,76		(g/cm3)	0,79	
α	(1/cm)	0,02		(1/cm)	0,03		(1/cm)	0,03		(1/cm)	0,02	
n	(-)	1,40		(-)	1,80		(-)	1,60		(-)	1,60	
m	(-)	0,29		(-)	0,44		(-)	0,38		(-)	0,38	
θ_R	(-)	0,03		(-)	0,00		(-)	0,01		(-)	0,02	
θ_{SAT}	(-)	0,46		(-)	0,46		(-)	0,46		(-)	0,46	
%<2mm	(%)	24		(%)	24		(%)	24		(%)	24	
A	%	0,33		%	0,33		%	0,33		%	0,33	
v a 20°C	(cP)	1,002		(cP)	0,600		(cP)	0,74		(cP)	1,170	
γ	(dyn/cm)	71,97		(dyn/cm)	21,80		(dyn/cm)	21,92		(dyn/cm)	22,27	
CC	(%)	32,80		(%)	14,40		(%)	20,00		(%)	24,40	
FC	(cm)	50,00		(cm)	30,30		(cm)	33,33		(cm)	45,45	
Altura (cm)	Sucção (kPa)	w (%)	S (%)	Sucção (kPa)	w (%)	S (%)	Sucção (kPa)	w (%)	S (%)	Sucção (kPa)	w (%)	S (%)
190	19,00	18,44	55,35	14,25	7,20	21,63	14,44	13,17	39,53	14,99	15,31	45,97
175	17,50	18,08	54,28	13,13	8,87	26,62	13,30	13,26	39,80	13,81	15,36	46,11
160	16,00	21,97	65,94	12,00	11,25	33,77	12,16	13,71	41,17	12,62	15,21	45,66
155	15,50	21,66	65,03	11,63	11,63	34,92	11,78	14,04	42,15	12,23	18,24	54,76
140	14,00	20,36	61,11	10,50	10,74	32,24	10,64	16,67	50,05	11,05	20,06	60,21
135	13,50	19,92	59,81	10,13	10,28	30,86	10,26	17,54	52,66	10,65	18,34	55,07
125	12,50	20,57	61,76	9,38	11,51	34,56	9,50	18,88	56,66	9,86	20,52	61,60
115	11,50	24,00	72,06	8,63	10,07	30,22	8,74	18,84	56,57	9,07	22,48	67,48
100	10,00	23,29	69,93	7,50	11,18	33,57	7,60	21,03	63,13	7,89	18,57	55,75
95	9,50	25,92	77,82	7,13	11,76	35,31	7,22	20,50	61,53	7,50	18,01	54,06
85	8,50	24,77	74,36	6,38	14,27	42,85	6,46	16,07	48,23	6,71	21,58	64,79
70	7,00	25,26	75,82	5,25	14,46	43,42	5,32	17,20	51,65	5,52	23,25	69,78
65	6,50	25,53	76,63	4,88	14,67	44,03	4,94	19,01	57,08	5,13	24,01	72,07
55	5,50	27,33	82,03	4,13	14,16	42,49	4,18	19,74	59,26	4,34	23,15	69,50
40	4,00	26,70	80,17	3,00	14,41	43,26	3,04	22,14	66,46	3,16	24,83	74,54
35	3,50	26,74	80,26	2,63	15,61	46,87	2,66	22,86	68,61	2,76	24,04	72,18
25	2,50	27,47	82,45	1,88	28,13	84,46	1,90	26,47	79,45	1,97	25,41	76,29
10	1,00	30,54	91,69	0,75	30,15	90,51	0,76	35,68	107,11	0,79	38,34	115,11
ρ_d	Densidade do solo			v a 20°C	Viscosidade a 20°C			α , n, m	Constantes de van Genuchten			
$\rho_{liquido}$	Densidade do líquido			γ	Tensão Superficial			e	Índice de vazios			
θ_R	Teor de umidade volumétrica Residual			CC	Capacidade de Campo			G	Porosidade Relativa			
θ_{SAT}	Teor de umidade volumétrica Saturada			FC	Franja Capilar			A	Atividade do solo (IP/%,2mm)			

A Figura 6.1-1 e 6.1-2 apresentam as curvas de retenção do latossolo vermelho escuro (LE) e vermelho-amarelo (LV), respectivamente. Nestas figuras estão indicadas no eixo “y” as umidades relativas à sucção de 10 kPa para o latossolo vermelho escuro (LE) e vermelho-amarelo (LV). As curvas de retenção para os latossolos vermelho escuro e vermelho amarelo (Figuras 6.1-1 e 6.1-2) foram ajustadas pelo modelo de van Genuchten (1980) com base na equação (3). Os parâmetros de ajuste para cada curva de retenção são apresentados nas Tabelas 6.1-1 e 6.1-2.

Conforme discutido na Revisão Bibliográfica deste trabalho e considerando os ensaios de limite de liquidez e plasticidade (item 5.1.3.3) que classificaram o latossolo vermelho escuro (LE) como solo CL (argila com baixa plasticidade) e o latossolo vermelho-amarelo (LV) como solo ML (silte com baixa plasticidade), optou-se por considerar a capacidade de campo para LE e LV fixada em 10 kPa.

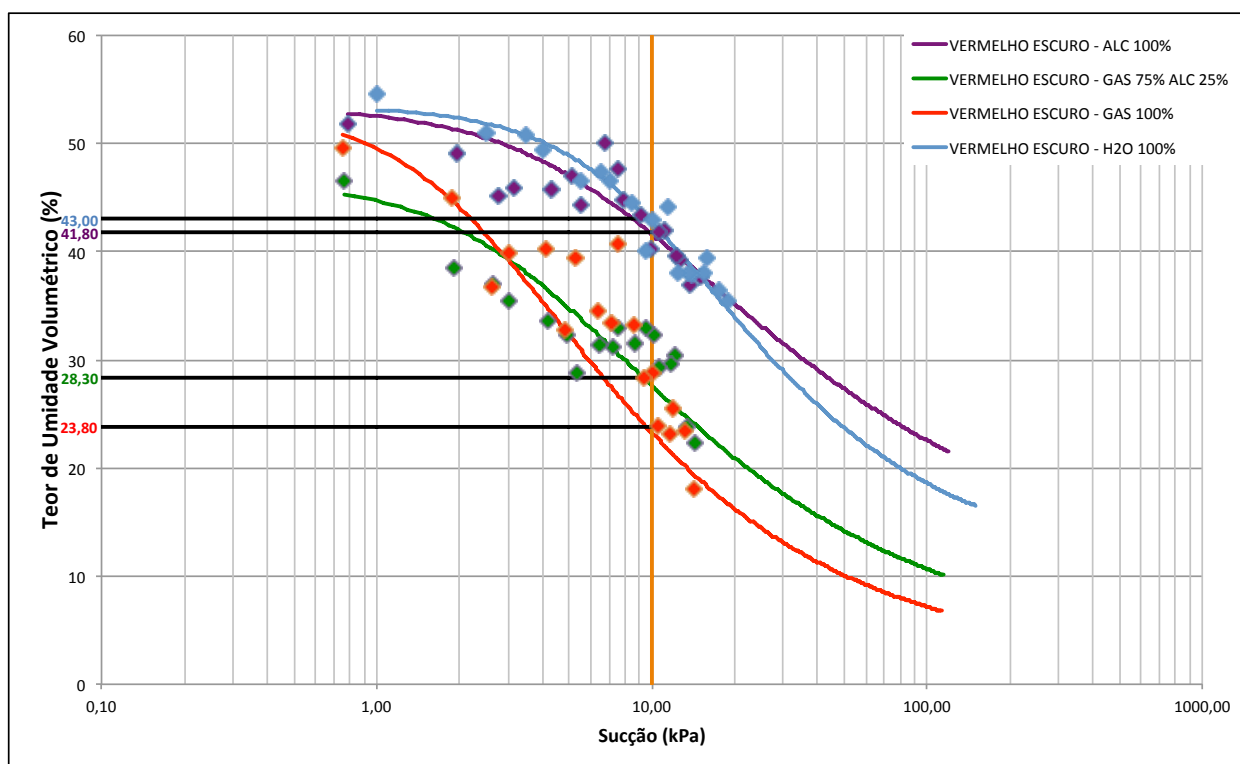


FIGURA 6.1-1 – Curvas de retenção ajustadas para latossolo vermelho escuro (LE)

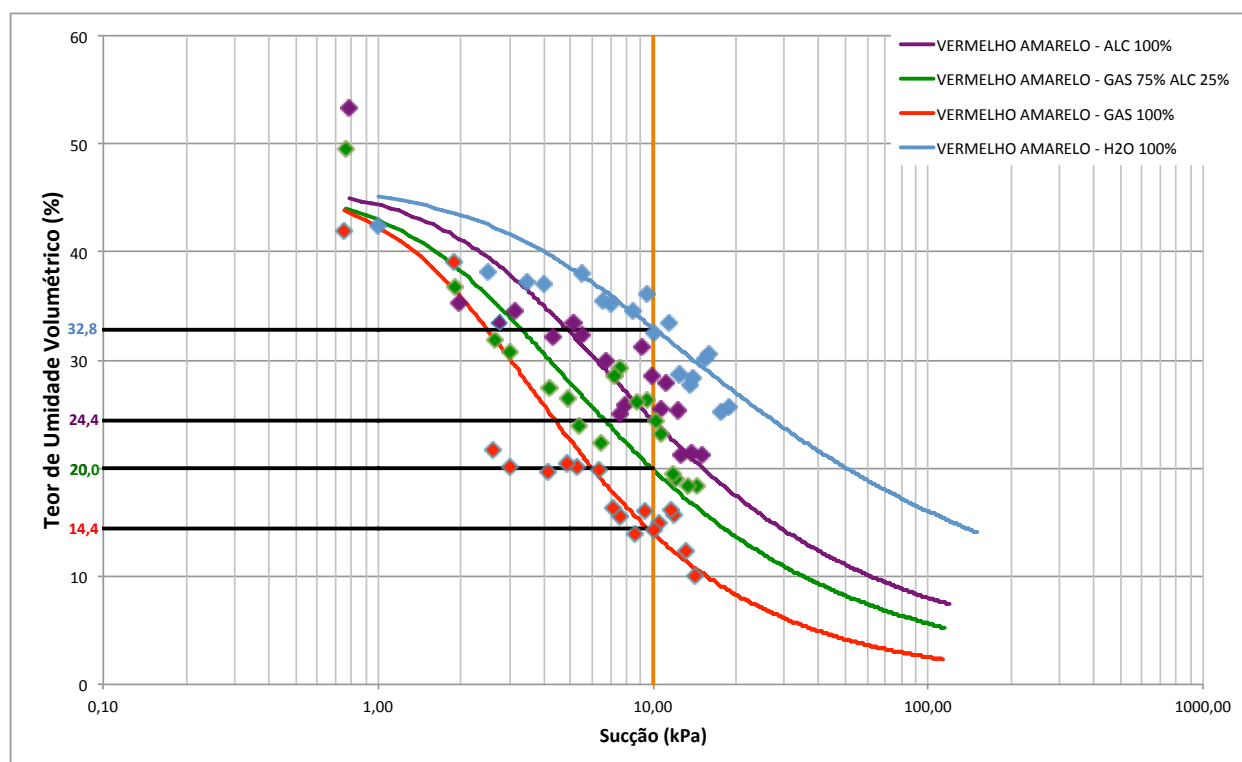


FIGURA 6.1-2 – Curvas de retenção ajustadas para latossolo vermelho-amarelo (LV)

Pode-se observar na Figura 6.1-3 que a capacidade de campo (CC) do latossolo vermelho escuro é maior para água pura (43%) quando comparado com álcool puro (41,80%), mistura de gasolina e álcool (28,30%) e gasolina pura (23,80). Uma tendência observada na mesma figura é que o álcool puro tende a ter uma CC próxima a da água pura, enquanto que esta tendência ocorre quando comparamos os resultados obtidos para gasolina pura e a mistura de gasolina e álcool.

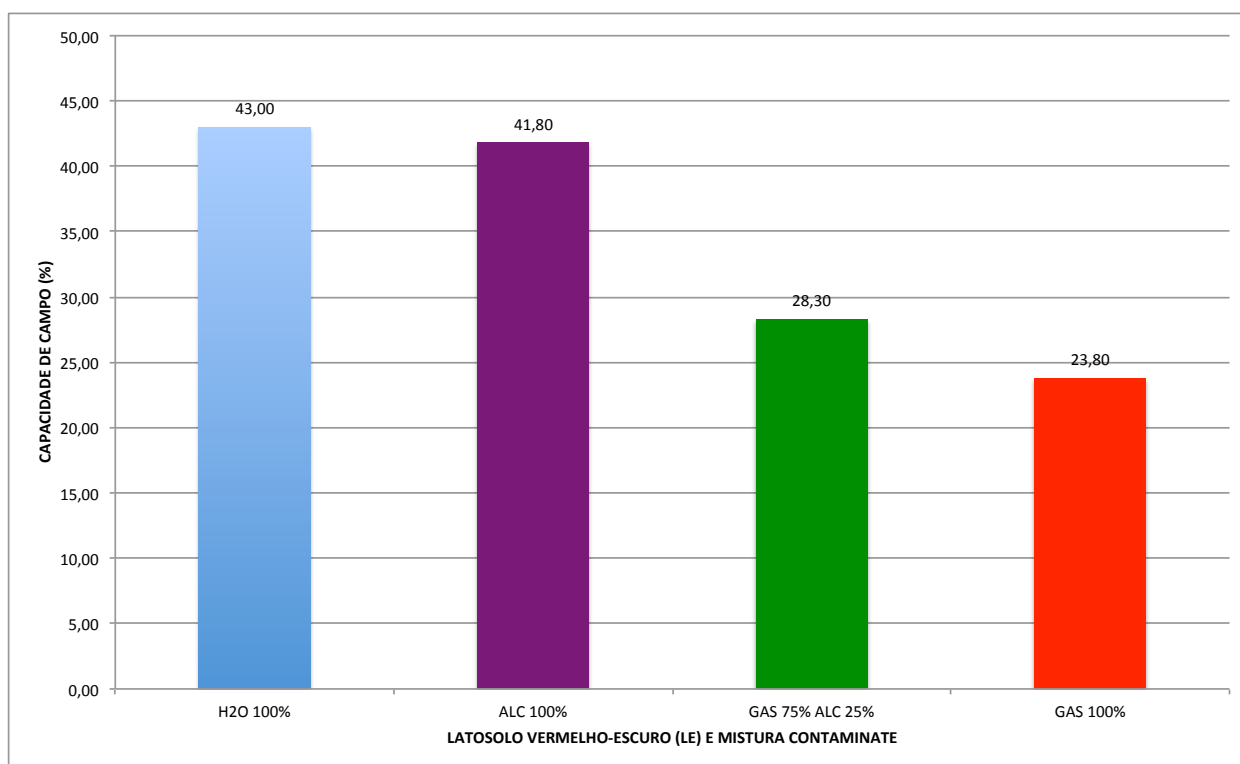


FIGURA 6.1-3 – Relação entre capacidade de campo e mistura contaminante (latossolo vermelho escuro)

Quando observamos a Figura 6.1.4 é possível identificar que a CC do latossolo vermelho-amarelo tende a ser, para todos os fluidos avaliados, menor quando comparada com as CC do latossolo vermelho escuro. Observa-se nesta figura que a água pura (32,80%) possui maior CC quando comparado com álcool puro (24,40%), mistura de gasolina e álcool (20,00%) e gasolina pura (14,40%). Entretanto, não aconteceu no LV uma tendência de agrupamento de CC como observado no LE.

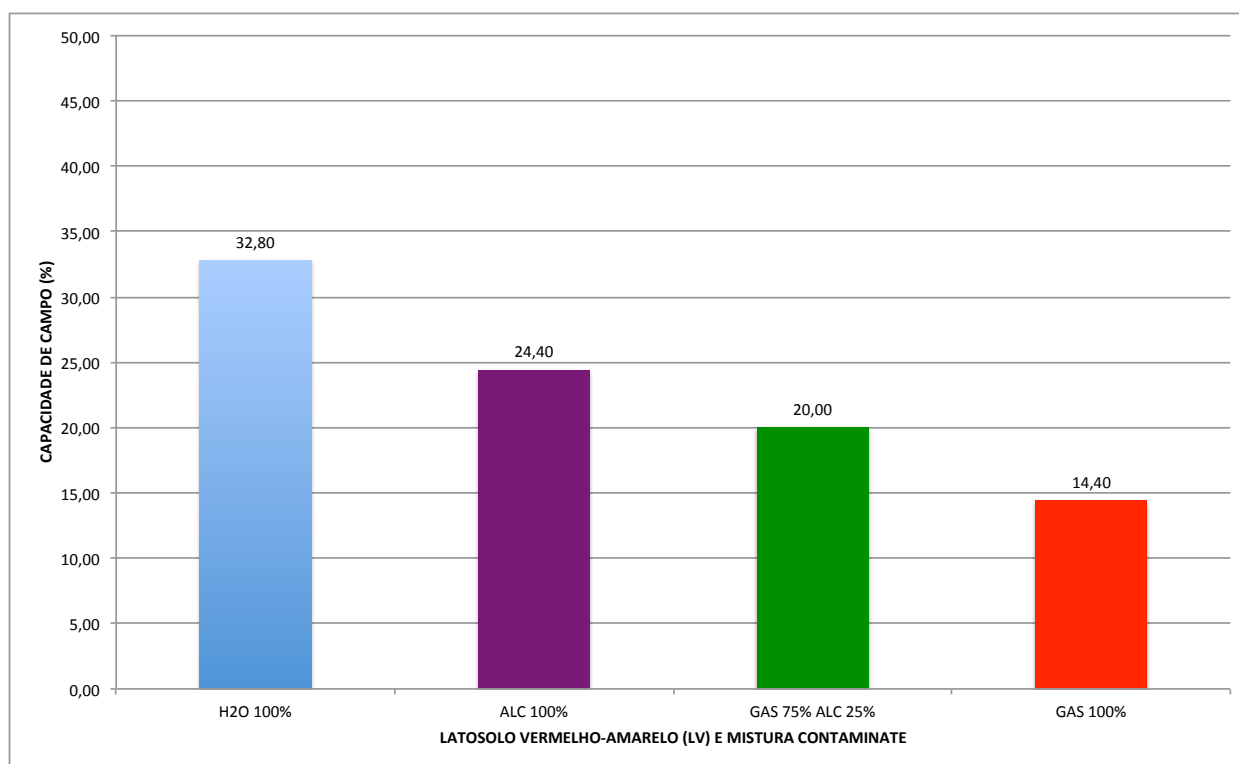


FIGURA 6.1-4 – Relação entre capacidade de campo e mistura contaminante (latossolo vermelho-amarelo)

Se observamos os resultados apresentados nas duas figuras (6.1-1 e 6.1-2) para um fluido específico, é possível identificar que a capacidade de campo também é influenciada pelo conteúdo de argila nos latossolos avaliados, os quais foram definidos pelas análises granulométricas apresentadas no item 5.1.3.2, do Capítulo de materiais e métodos. A Figura 6.1-5 apresenta a relação entre a variação da capacidade de campo e a variação do conteúdo de argila para os solos estudados.

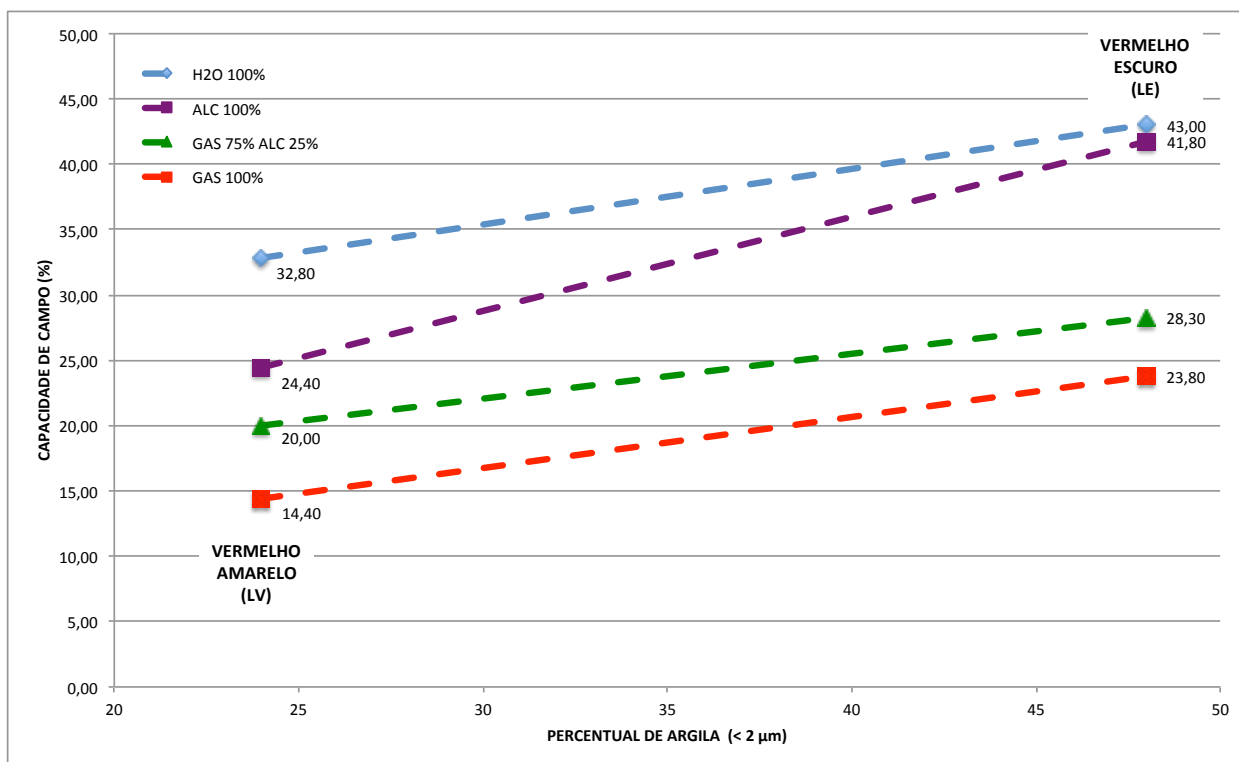


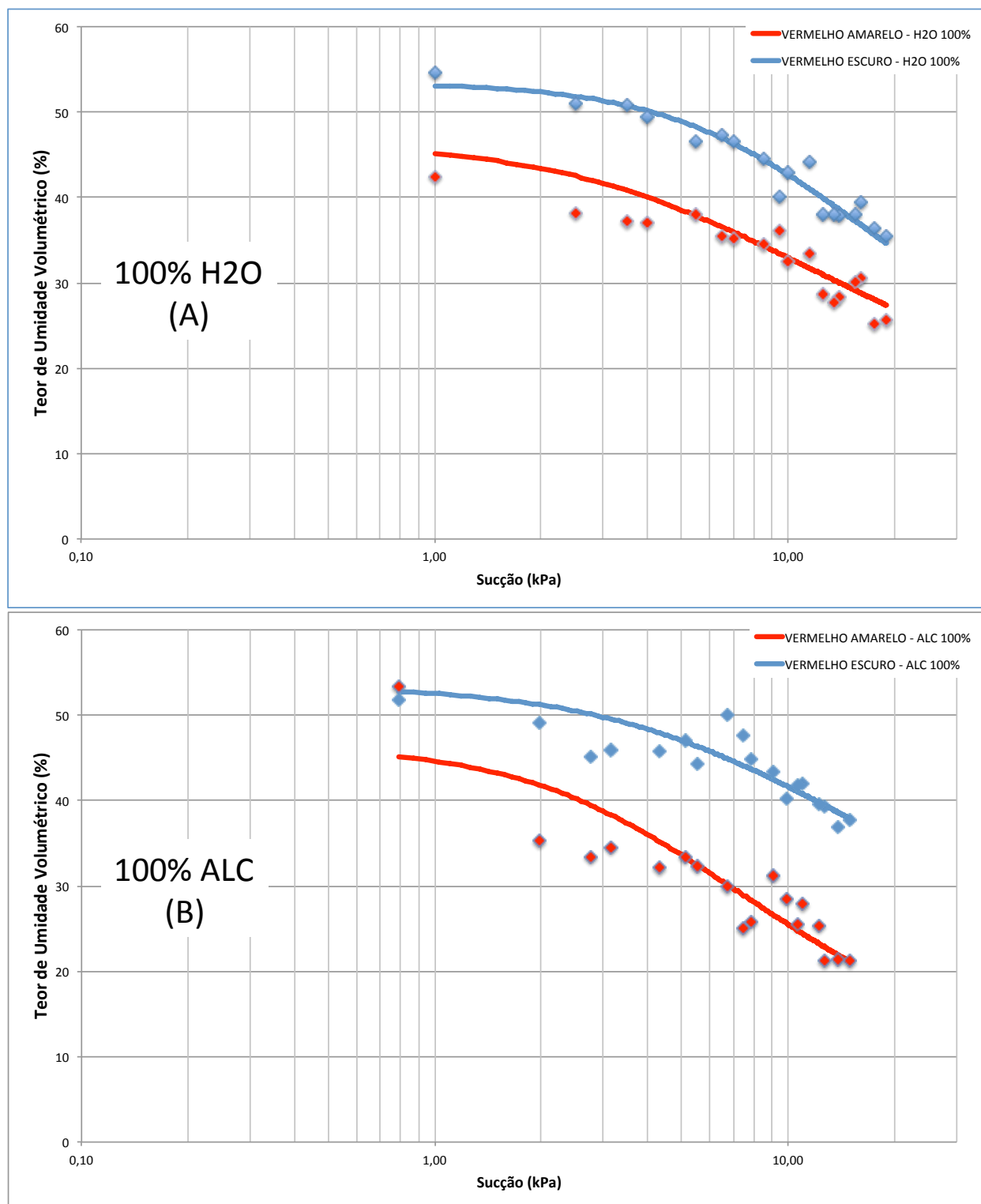
FIGURA 6.1-5 – Relação entre capacidade de campo e percentual de argila (< 2 µm)

Pode-se observar na Figura 6.1-5 que no latossolo mais argiloso (vermelho escuro com 50% de argila) a tendência é que as CC sejam maiores quando comparadas com as obtidas para o latossolo vermelho-amarelo. Identificamos que a CC é menor para a gasolina e maior para a água, sendo que a presença do álcool aumenta a capacidade de campo. Observa-se, desta forma, a influência das características das misturas contaminantes no solo e da quantidade de argila presente nos solos ensaiados. Quando comparadas as CC da água e álcool, observa-se que quanto maior o percentual de argila < 2 mm, maior será a CC.

Outro ponto importante a ser observado é que em todos os ensaios de bancada a gasolina pura apresentou CC menor que os outros fluidos avaliados. Isso se deve ao fato de a tensão superficial da gasolina (21,80 dyn/cm) ser menor do que as dos outros fluidos (água 71,97 dyn/cm e álcool 22,27 dyn/cm). A tensão superficial dos fluidos utilizados nos ensaios de bancada irá influenciar fortemente no potencial matricial dos latossolos avaliados, haja vista que este efeito físico é um dos responsáveis pela capilaridade em solos não saturados.

Neste contexto é possível afirmar que latossolos contaminados com gasolina tenderam a apresentar capacidades de campo menores que latossolos não contaminados, sendo que a CC aumentará com a elevação do teor de argila.

A Figura 6.1-6 apresenta as curvas de retenção agrupadas por mistura utilizada nos ensaios de retenção em coluna.



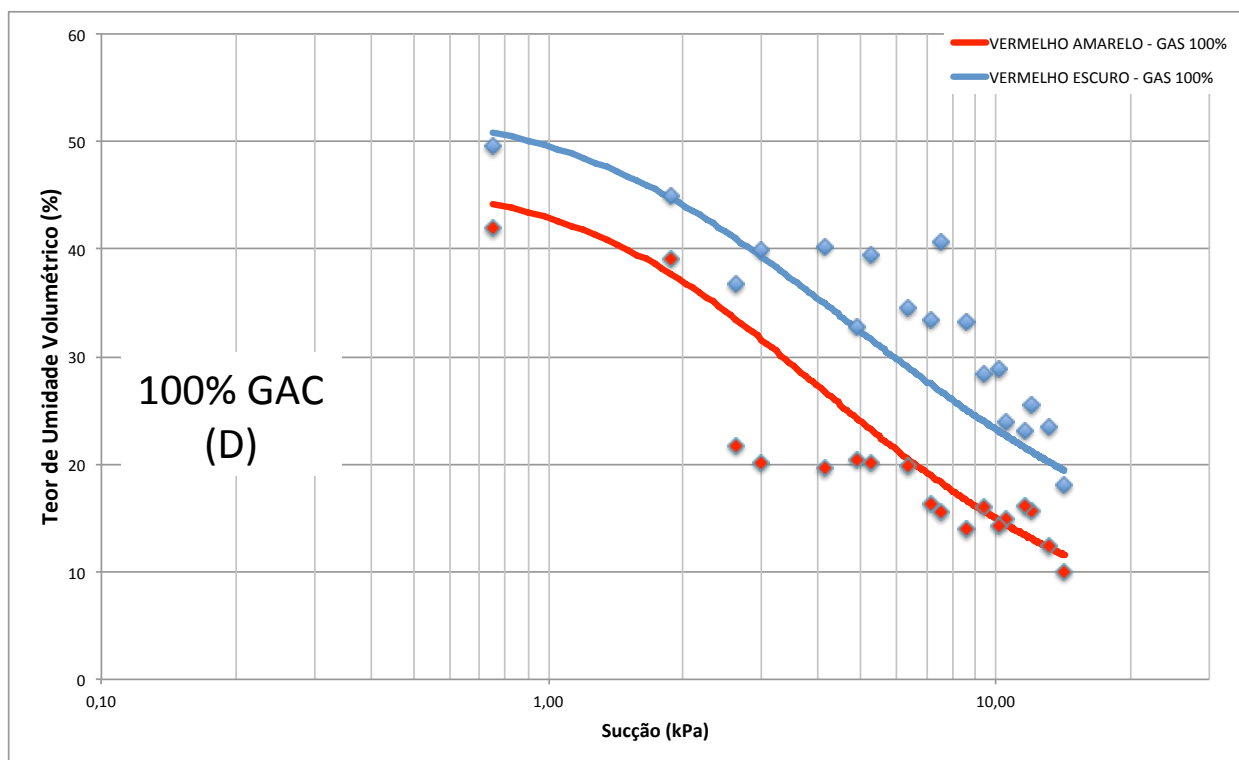
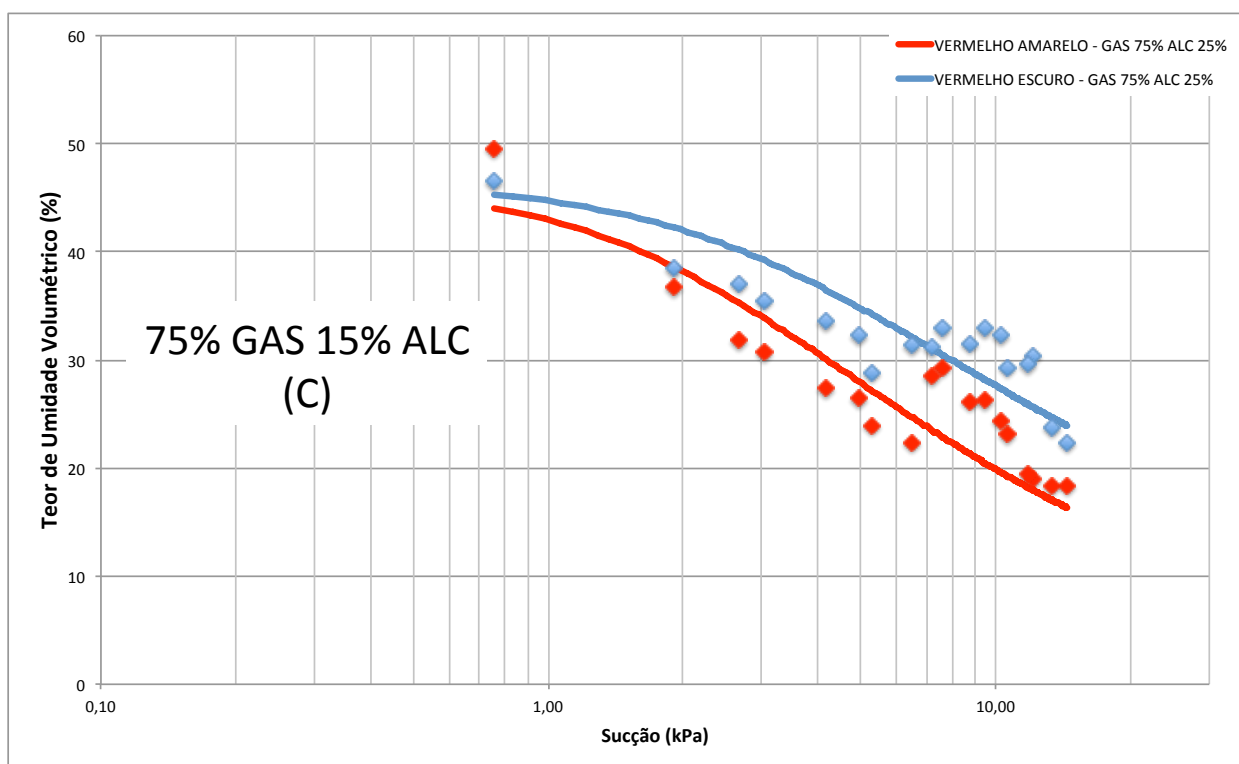


FIGURA 6.1-6 – Curvas de retenção agrupadas por mistura utilizada nos ensaios de retenção em coluna

Pode-se observar na Figura 6.1-6 que para todos os fluidos avaliados nos ensaios de coluna de retenção, sempre o latossolo vermelho escuro (LE) apresentou maiores retenções do que o latossolo vermelho-amarelo (LV), indicando, desta forma, que solos

mais argilosos tenderam a apresentar maiores capacidades de campo que solos menos argilosos, independente do tipo de fluido avaliado neste estudo.

Conforme discutido na Revisão Bibliográfica (ver Figura 4.1-2), a altura da franja capilar pode ser definida na curva de retenção pelo ponto onde ocorre o início da entrada de ar nos poros da matriz do solo ensaiado. Nas Tabelas 6.1-1 e 6.1-2 são apresentados os valores obtidos para altura da franja capilar (FC), considerando os diferentes fluidos ensaiados.

A Figura 6.1-7 apresenta a relação entre altura da franja capilar e a mistura contaminante para o latossolo vermelho escuro (LE).

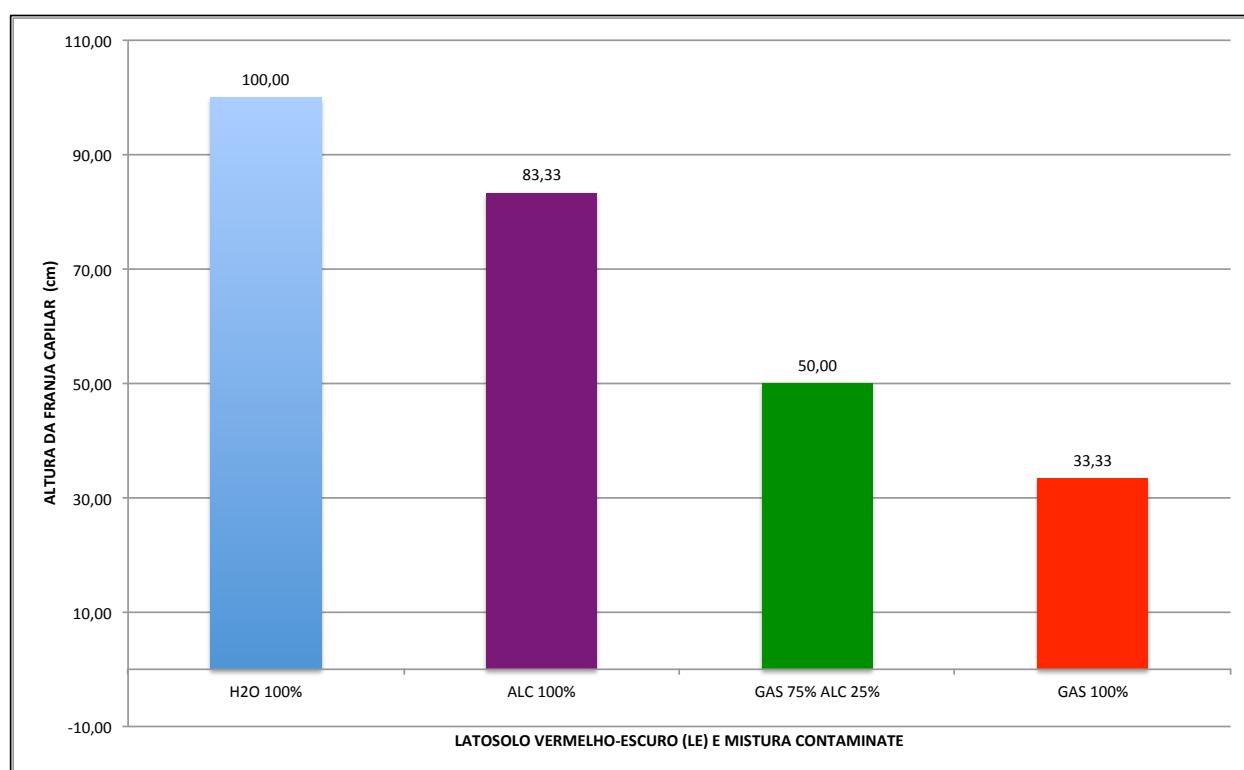


FIGURA 6.1-7 – Relação entre franja capilar e mistura contaminante (latossolo vermelho escuro)

Pode-se observar na Figura 6.1-7 que o ensaio com água no latossolo vermelho escuro (LE) apresentou a maior elevação de franja capilar (100 cm) quando comparado com álcool puro (83,33 cm), mistura de gasolina e álcool (50 cm) e gasolina pura (33,33 cm). Avaliando as curvas de retenção do LE da Figura 6.1-1 e os valores de altura capilar, pode-se observar que existe uma tendência para que as alturas de franja capilar para água e álcool sejam mais próximas entre si. Observa-se, ainda, que a presença da gasolina reduz a elevação da franja capilar. A altura da franja capilar para

o LE, considerando gasolina pura, é três vezes menor do que a altura obtida para água pura. Este resultado sugere que, em áreas com ocorrência de gasolina livre (fase livre) em subsuperfície, ocorrerá a diminuição da altura da franja capilar, considerando solos com características similares ao latossolo vermelho escuro ensaiado.

A Figura 6.1-8 apresenta a relação entre altura da franja capilar e a mistura contaminante para o latossolo vermelho-amarelo (LV).

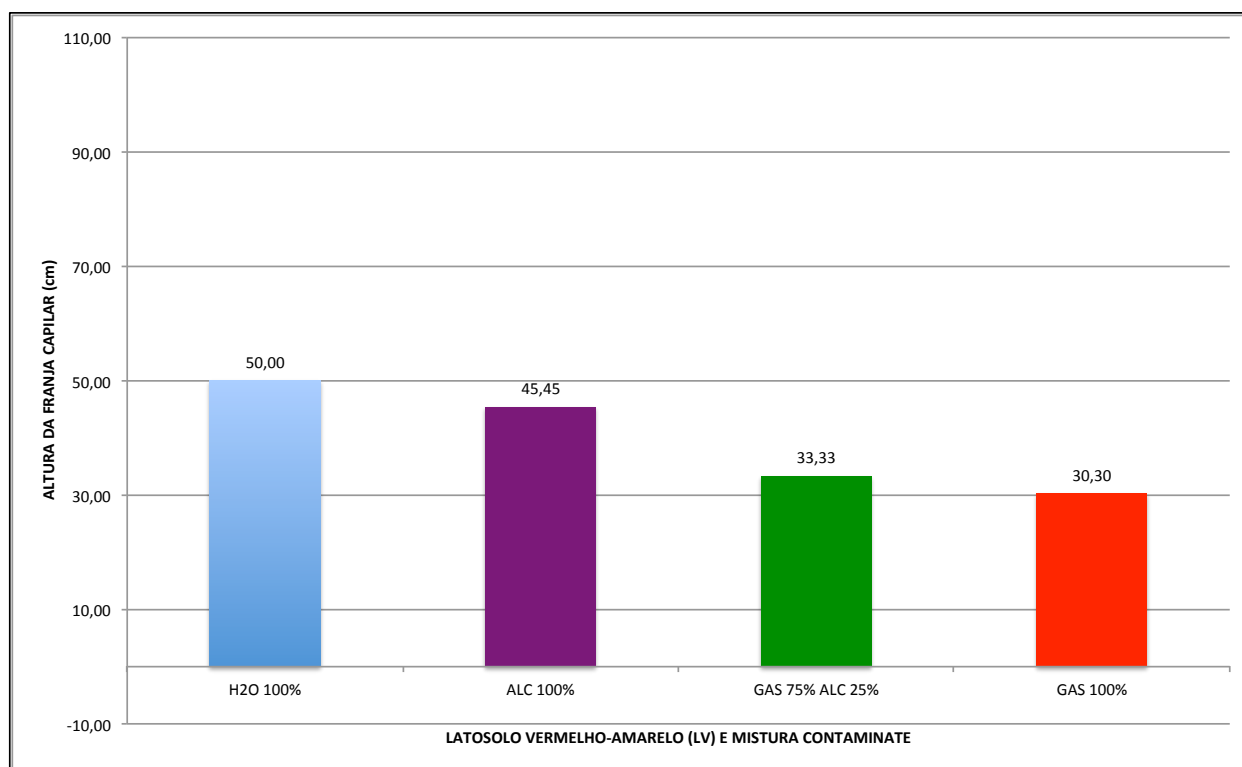


FIGURA 6.1-8 – Relação entre franja capilar e mistura contaminante (latossolo vermelho-amarelo)

Na Figura 6.1-8 a altura da franja capilar para o solo vermelho-amarelo (LV) ensaiado com gasolina pura foi de 30,30 centímetros, enquanto que para água pura foi de 50 centímetros, para álcool puro 45,45 centímetros e mistura de gasolina mais álcool 33,33 cm. Estes dados indicam uma tendência similar entre os dois latossolos ensaiados, onde as maiores alturas estão sempre associadas à água pura; e as menores, à gasolina pura, sendo que para o LV também ocorre uma tendência clara de alturas similares para a água pura e álcool puro em um caso, e gasolina pura e mistura de gasolina mais álcool. Entretanto, a diferença de alturas entre a água pura e a gasolina pura é menor para o LV.

A menor amplitude entre as alturas de franja capilar no solo LV indica que, possivelmente, latossolos com menos argila tenham menor variação de alturas capilares na presença de contaminação de gasolina em fase livre do que solos mais argilosos.

Considerando que a franja capilar em um determinado solo depende diretamente da tensão superficial do líquido e é inversamente proporcional ao tamanho do poro, pode-se afirmar, conforme observado na Figura 6.1-9, que os ensaios com solos mais argilosos (LE) e água pura geraram alturas capilares maiores que com solos menos argilosos (LV) e água pura. Este fenômeno também ocorreu quando comparamos os ensaios feitos com gasolina pura ou com álcool, indicando que quanto maior o conteúdo de argila do solo e maior a tensão superficial do fluido, maior também será a altura da franja capilar. Associado ao teor de argila, o arranjo dos grãos que vai influenciar na geometria dos poros dos dois latossolos avaliados também pode ter influenciado na altura da franja capilar.

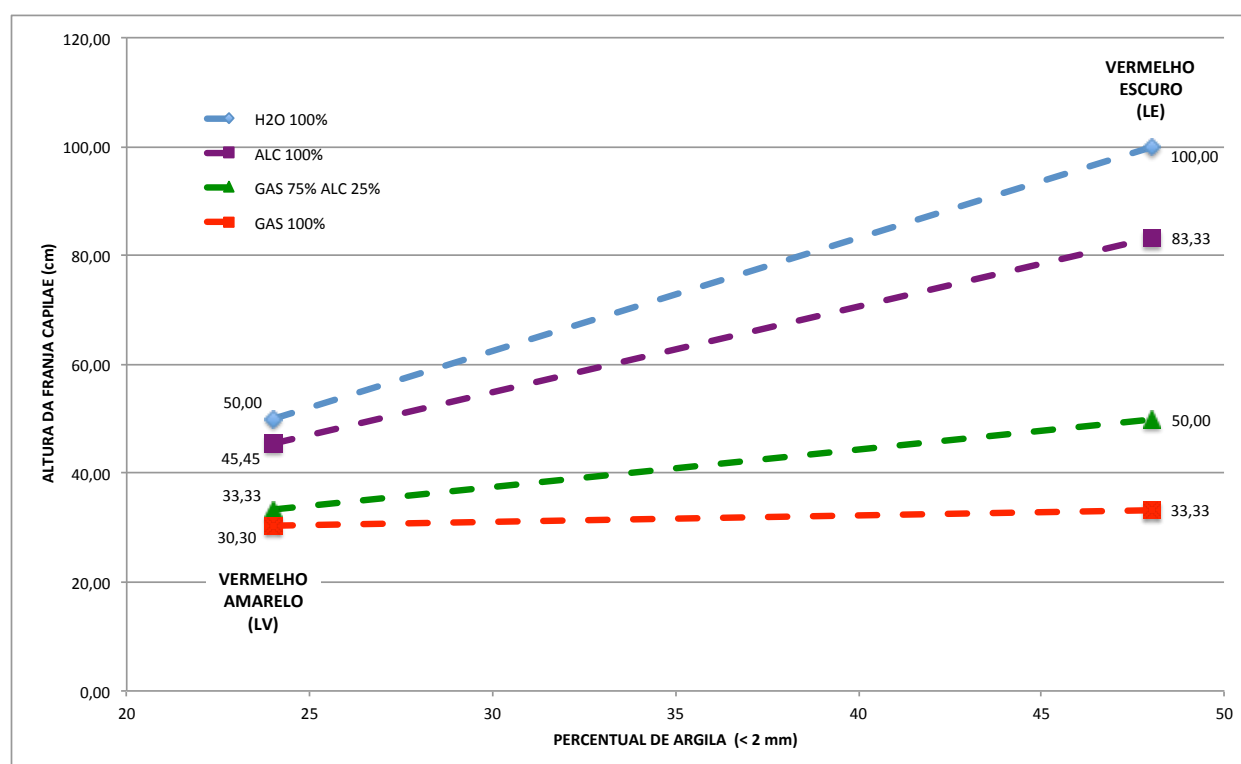


FIGURA 6.1-9 – Relação entre franja capilar e percentual de argila (< 2 mm)

Outra observação que pode ser feita quanto à análise dos ensaios em questão é sobre a influência da viscosidade do fluido na altura da franja capilar. Viscosidade é uma

propriedade física que caracteriza a resistência de um fluido ao escoamento, devido a interações intermoleculares. Ou seja, quanto mais viscoso o fluido maior será sua resistência ao escoamento. Sendo assim, se considerarmos um fluido “A” que possua viscosidade menor que outro “B”, e que “A” possua tensão superficial maior que “B”, o fluido “A” tenderá a ascender por capilaridade de forma mais fácil que o fluido “B”, considerando um mesmo solo como matriz para esta ascensão. Se observarmos a Tabela 6.1-1, pode-se identificar que a água pura possui viscosidade igual a 1,002 cP e tensão superficial igual a 71,97 (dyn/cm), enquanto a gasolina pura possui viscosidade igual a 0,60 cP e tensão superficial igual a 21,80 (dyn/cm). Considerando que a tabela em questão apresenta os resultados para o solo LE, e que as alturas de franja capilar são de 100,00 centímetros e 33,33 centímetros, respectivamente para a água pura e gasolina pura, pode-se concluir que tanto a viscosidade quanto a tensão superficial de um determinado fluido irão influenciar na altura de franja capilar para um mesmo solo, ou seja, elevação do fluido ao longo da zona não saturada. Adicionalmente à análise anterior, pode-se somar o fato de que o álcool puro possui viscosidade de 1,170 cP e tensão superficial de 22,27 (dyn/cm) e gerou resultado de franja capilar igual a 83,33 centímetros para o mesmo latossolo. Ou seja, no caso do álcool puro temos viscosidade próxima a da água pura e tensão superficial próxima a da gasolina pura, e o resultado de altura capilar para o álcool foi quase três vezes maior do que o da gasolina.

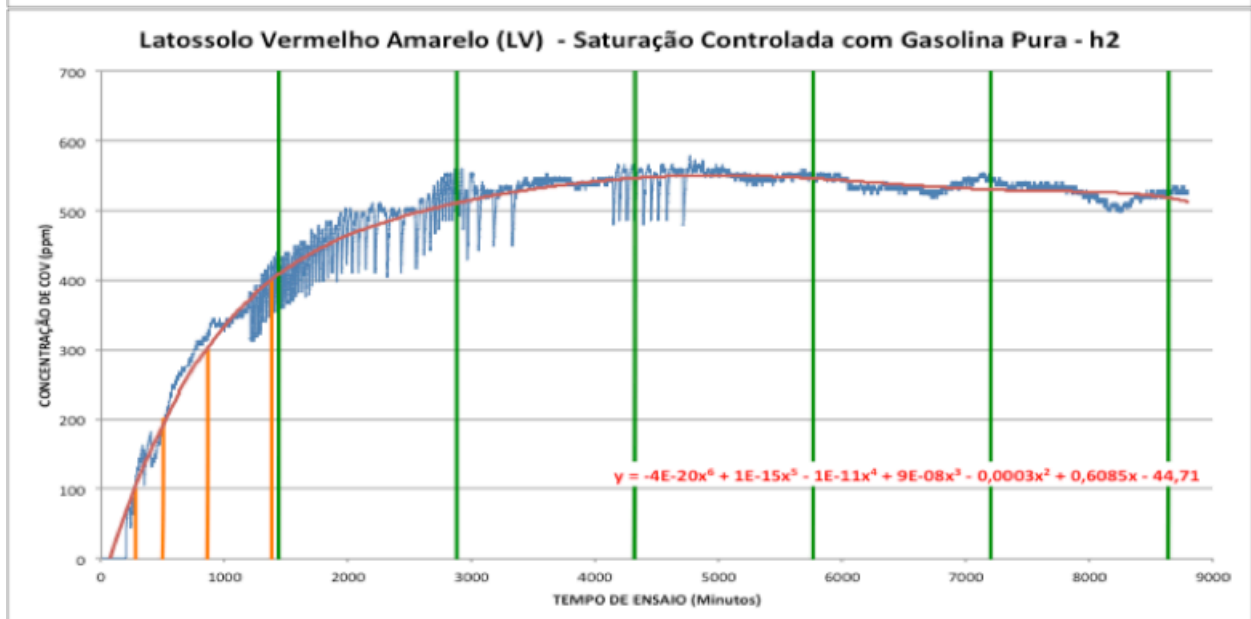
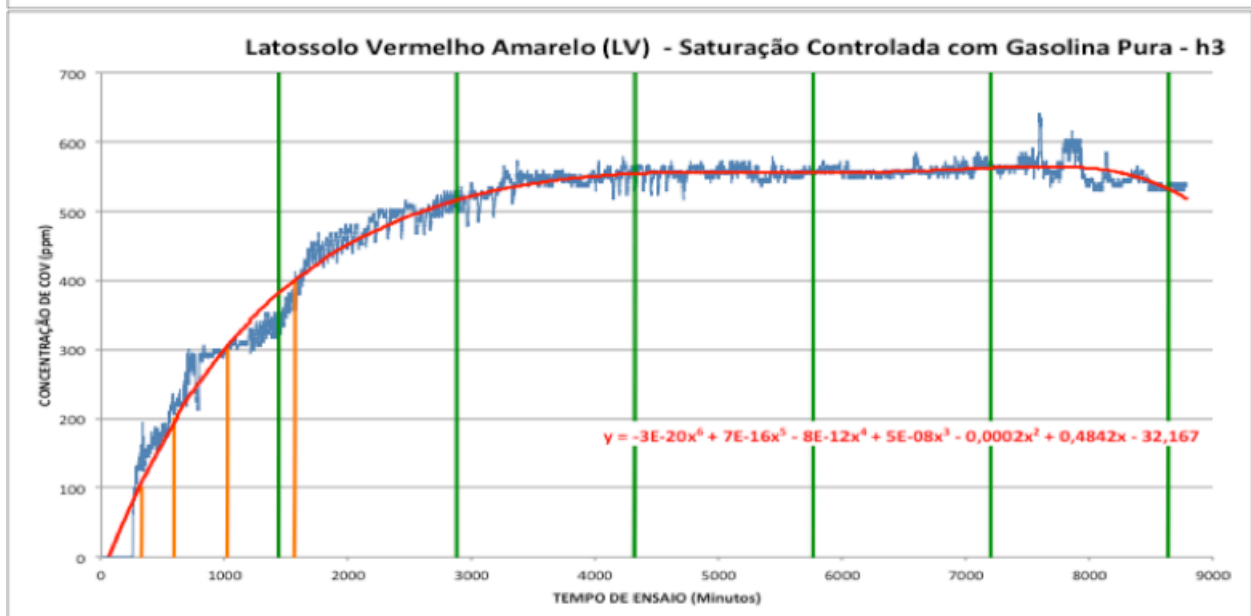
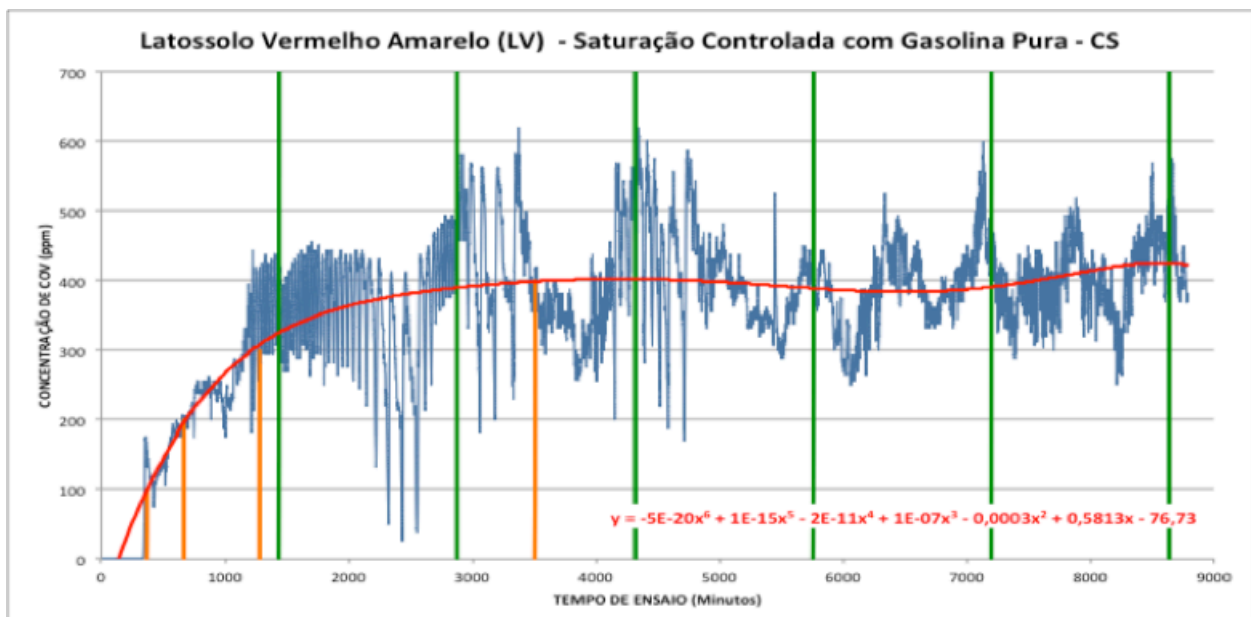
6.2 Difusão de vapores de COV em Meio Não Saturado

Utilizando a coluna montada e descrita no item 5.3, analisou-se a difusão de COV em meio não saturado. Foram realizados dois grupos de ensaios, sendo o primeiro destinado ao monitoramento continuado de COV ao longo da coluna de difusão; e o segundo grupo destinado à quantificação dos compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros de xileno ao longo do tempo de ensaio. Para os dois grupos de ensaios foram obtidos dados de concentração de COV em ppm (primeiro grupo) e amostras para análise química laboratorial (segundo grupo) nas alturas CI, h1, h2, h3 e CS.

6.2.1 Ensaios de Monitoramento de COV ao Longo da Coluna de Difusão

Partindo dos resultados dos ensaios de bancada foram geradas curvas de tempo de ensaio versus concentração de COV para cada altura monitorada (CI, h1, h2, h3 e CS). Essas curvas são apresentadas nos ANEXO 2, para o latossolo vermelho escuro (LE); e ANEXO 3, para o latossolo vermelho-amarelo (LV). A Figura 6.2-1 apresenta gráficos típicos dos ensaios realizados (ANEXOS 2 e 3).

Foram realizados oito ensaios com medidas em cinco alturas (CI, h1, h2, h3 e CS) a cada minuto, resultando 7.200 medições geradas a cada dia durante seis dias, considerando dois tipos de latossolo (vermelho escuro e vermelho-amarelo), duas misturas contaminantes (gasolina pura e gasolina com álcool) e duas saturações distintas (natural e controlada), totalizando 345.600 medidas correlacionáveis.



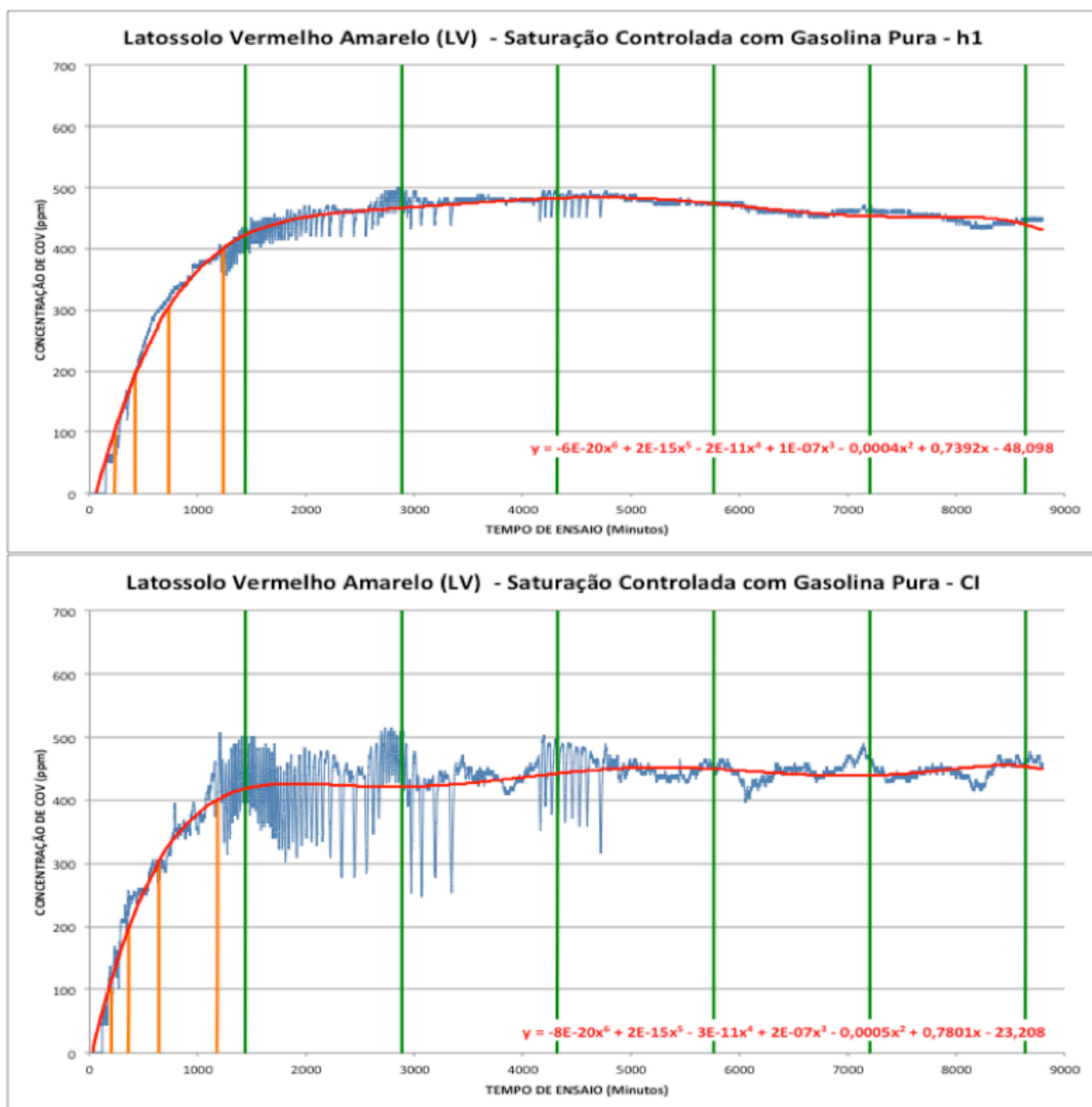


FIGURA 6.2-1 – Resultados do ensaio de difusão com latossolo LE - gasolina pura com saturação natural

Conforme descrito no item 5.3.3.1.1 do capítulo de materiais e métodos, os sensores utilizados se apresentam estáveis a partir de 50 ppm. Sendo assim, optou-se por fixar 50 ppm como sendo a medida inicial válida para todos os ensaios, a qual representa o início das leituras nos gráficos apresentados na Figura 6.2-1. As concentrações de 100 ppm, 200 ppm, 300 ppm e 400 ppm são representadas pelas linhas cor de abóbora fixadas nestes pontos dos eixo x para obtenção no eixo y do seu respectivo primeiro tempo de medição ao longo do ensaio. Para cada gráfico apresentado foi montada uma curva de regressão polinomial para que esta fosse utilizada para obtenção de

concentrações específicas. Pode-se observar, ainda, na Figura 6.2-1, que nas câmaras superior (CS) e inferior (CI) a amplitude das oscilações das medições feitas a cada minuto é maior que as obtidas na câmara de difusão (CD) em h1, h2 e h3. A menor amplitude nas leituras da CD está associada à distribuição natural do vapor de COV nos poros da matriz do latossolo ensaiado, o que não ocorre em CS e CI, haja vista que nestas câmaras o vapor se encontra sozinho, sem uma matriz que o sustente ou o distribua.

A Tabela 6.2-1 apresenta a consolidação dos resultados obtidos a partir das curvas dos ANEXOS 2 e 3. A tabela supramencionada foi construída considerando os tempos de ensaios obtidos nas curvas de regressão polinomial considerando os pontos de 50, 100, 200, 300 e 400 ppm de tal forma que fossem obtidas as respectivas velocidades para ocorrência destes valores em cada uma das alturas da CD (h1, h2, h3). Como a velocidade obtida de CI para h1 e de h3 para CS se demonstraram fortemente influenciadas pela mudança de meio (CS e CI não possuem matriz de solo), estas foram dispensadas, restando para análise e interpretação as velocidades obtidas de h1 para h2 e h2 para h3. No experimento CI é a câmara que recebe o vapor a partir do recipiente que o gera; e CS é a câmara que recebe o vapor após o processo de difusão ao longo da coluna do latossolo ensaiado, sendo que ambas não possuem solo. Também foram calculadas velocidades médias para cada saturação.

TABELA 6.2-1 – Resultados dos ensaios de difusão de COV com a coluna de difusão

LATOSSOLO	CONTAMINANTE	SATURAÇÃO	CONCENTRAÇÃO DE COV															
			50 (ppm)			100 (ppm)			200 (ppm)			300 (ppm)			400 (ppm)			
			TEMPO DE ENSAIO (Minutos)	VELOCIDADE (metro/dia)		TEMPO DE ENSAIO (Minutos)	VELOCIDADE (metro/dia)		TEMPO DE ENSAIO (Minutos)	VELOCIDADE (metro/dia)		TEMPO DE ENSAIO (Minutos)	VELOCIDADE (metro/dia)		TEMPO DE ENSAIO (Minutos)	VELOCIDADE (metro/dia)		
VERMELHO ESCURO	GASOLINA PURA	NATURAL	CS	-	-	556		780		910		1480		3000				
			h3	5,1	2,1	500	0,85	720	0,58	870	0,87	1460	0,55	2487	0,32			
			h2	5,2	2,2	330		473		705		1200		2035				
			h1	5,0	2,1	180	0,96	240	0,62	560	0,99	960	0,60	1670	0,39			
			Cl	-	-	156		220		524		932		1171				
		CONTROLADA	CS	-	-	847		850		1300		1930		3800				
			h3	33,7	12,1	610	0,92	750	0,80	1060	1,03	1890	0,76	3700	0,50			
			h2	34,04	12,14	454		570		920		1700		3410				
			h1	33,8	12,1	317	1,05	420	0,96	800	1,20	1540	0,90	3200	0,69			
			Cl	-	-	92		150		410		760		1360				
	GASOLINA E ÁLCOOL	NATURAL	CS	-	-	900		1120		1650		2280		3520				
			h3	5,1	2,1	600	0,51	1040	0,31	1410	0,36	2260	0,24	3350	0,29			
			h2	5,2	2,2	320		580		1010		1670		2860				
			h1	5,0	2,1	163	0,92	360	0,65	810	0,72	1390	0,51	2620	0,60			
			Cl	-	-	114		230		580		1120		1160				
		CONTROLADA	CS	-	-	883		1040		1580		2650		4630				
			h3	35,7	12,9	660	0,75	960	0,48	1530	0,51	2500	0,35	4440	0,51			
			h2	36,0	13,0	467		660		1250		2090		4160				
			h1	35,9	13,0	317	0,96	440	0,65	1032	0,66	1790	0,48	3950	0,69			
			Cl	-	-	60		90		660		1080		2900				
VERMELHO AMARELO	GASOLINA PURA	NATURAL	CS	-	-	459		595		1080		1670		2670				
			h3	10,7	3,6	422	1,04	550	0,63	1040	0,28	1630	0,17	2640	0,10			
			h2	10,6	3,5	284		320		525		780		1170				
			h1	10,6	3,5	227	2,53	250	2,06	445	1,80	695	1,69	1080	1,60			
			Cl	-	-	148		200		395		640		985				
		CONTROLADA	CS	-	-	347		370		670		1280		3510				
			h3	36,8	8,7	260	2,48	330	2,88	590	1,60	1025	0,87	1570	0,76			
			h2	36,2	8,5	202		280		500		860		1380				
			h1	36,56	8,65	150	2,77	235	3,20	420	1,80	730	1,11	1230	0,96			
			Cl	-	-	119		200		360		640		1180				
	GASOLINA E ÁLCOOL	NATURAL	CS	-	-	1066		1530		2580		3630		4900				
			h3	10,7	3,6	881	0,38	1300	0,23	1800	0,19	2630	0,18	4700	0,33			
			h2	10,6	3,5	503		670		1040		1820		4260				
			h1	10,6	3,5	414	1,62	550	1,20	900	1,03	1610	0,69	4150	1,31			
			Cl	-	-	177		200		400		780		2140				
		CONTROLADA	CS	-	-	530		560		920		1650		3680				
			h3	36,8	8,7	340	1,21	390	1,44	770	0,76	1250	0,51	1850	0,65			
			h2	36,1	8,5	221		290		580		970		1630				
			h1	36,0	8,5	157	2,25	230	2,40	480	1,44	800	0,85	1520	1,31			
			Cl	-	-	60		200		410		700		1180				

	LE	LV	
Wo	25,4%	17,5%	umidade ótima
pd	1,27	1,39	densidade seca
pw	1	1	densidade da água
pn	1,38	1,49	densidade natural
ps	2,73	2,59	densidade de grãos
n	0,53	0,46	porosidade total

Os dados observados na Tabela 6.2-1 mostram que os tempos de ensaio necessários para atingir as concentrações avaliadas (50, 100, 200, 300 e 400 ppm) nas alturas de medição h1, h2 e h3 são sempre maiores para os ensaios realizados com o latossolo vermelho escuro (LE) quando comparados com os resultados para o latossolo vermelho amarelo (LV), indicando que o processo de migração do vapor ao longo da coluna de difusão ocorreu com velocidade maior para o latossolo vermelho amarelo (LV), conforme esperado. Este fenômeno também pode ser observado na Figura 6.2-2.

Analisado os gráficos da Figura 6.2-2, pode-se identificar que as velocidades de migração do COV sobem com o aumento da saturação, sendo que a diferença de velocidades em função da saturação é maior quando considerado os ensaios de latossolo vermelho-amarelo com gasolina pura; e com gasolina e álcool para as concentrações de 50 e 100 ppm. Já para os ensaios com latossolo vermelho escuro, considerando as duas misturas contaminantes, não se observou grandes variações de

velocidade para as concentrações avaliadas. As velocidades para concentrações de 50 e 100 ppm são maiores que as velocidades de 200, 300 e 400 ppm em todos os ensaios realizados, indicando que as velocidades de migração do COV tendem a diminuir com o tempo de ensaio. Este fato pode estar associado à diminuição do gradiente de concentração ao longo do tempo de ensaio, em função do aumento da quantidade de moléculas de vapor de COV disponíveis para migração.

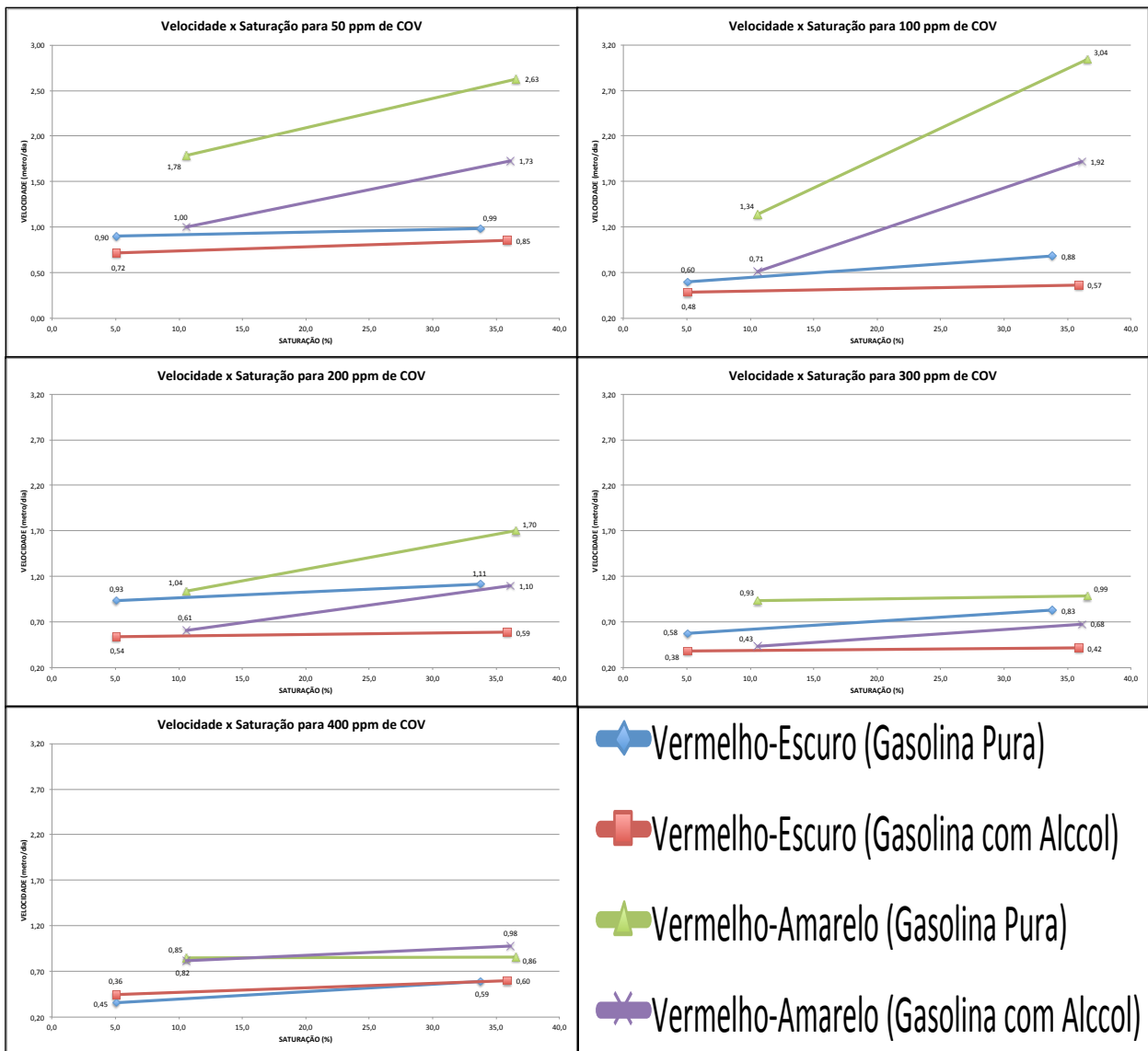


FIGURA 6.2-2 – Gráficos de velocidade por saturação para 50, 100, 200, 300 e 400 ppm

Ainda analisando os gráficos apresentados na Figura 6.2-2 para os ensaios com latossolo vermelho escuro para 50 ppm de concentração, observa-se que, independente da mistura contaminante para saturação natural (gasolina pura 0,90

m/dia e gasolina com álcool 0,72 m/dia), foram obtidas velocidades menores quando comparadas aos resultados para saturação controlada (gasolina pura 0,99 m/dia e gasolina com álcool 0,85 m/dia). A tendência descrita acima também ocorre para as medidas obtidas em 100, 200 e 300 ppm para ambas as misturas; e com menos amplitude de variações para as medições em 400 ppm. A amplitude entre as velocidades obtidas nos ensaios das duas misturas é praticamente igual à 50 ppm, sendo para a umidade natural de 0,18 (0,90 - 0,72) m/dia e saturação controlada de 0,14 (0,99 - 0,85) m/dia, o que é observado em todas as concentrações avaliadas.

O descrito acima indica que as velocidades de migração de COV sobem com o aumento da saturação sem influência predominante da mistura contaminante. Esta tendência pode ser interpretada considerando que quando há maior presença de água na matriz do solo a quantidade de vazios disponíveis diminui, diminuindo, então, a seção transversal disponível para migração das concentrações de vapores de COV, concentrações estas que aumentam de maneira constante ao longo do ensaio. Logo, se a seção transversal disponível diminui e a quantidade de moléculas de vapor aumenta, a tendência é que a velocidade também aumente. A partir dos dados obtidos, não é possível afirmar que sempre que a saturação aumente a velocidade irá aumentar, haja vista que se o teor de umidade tender à capacidade de campo do solo é possível que não haja espaços vazios para migração (com excessão dos poros maiores estarão disponíveis para o transporte), diminuindo o deslocamento do vapor de COV.

As Figuras 6.2-3 a 6.2-6 apresentam os gráficos dos resultados consolidados para os ensaios realizados para o latossolo vermelho escuro; e as Figuras 6.2-7 e 6.2-10 apresentam os resultados para o latossolo vermelho-amarelo. Nestas figuras estão indicadas no eixo “y esquerdo” os tempos de ensaio em minutos e no eixo “y direito” as velocidades obtidas entre as alturas “h1=>h2” e “h2=>h3”, considerando o deslocamento medido para concentrações de 50, 100, 200, 300 e 400 ppm.

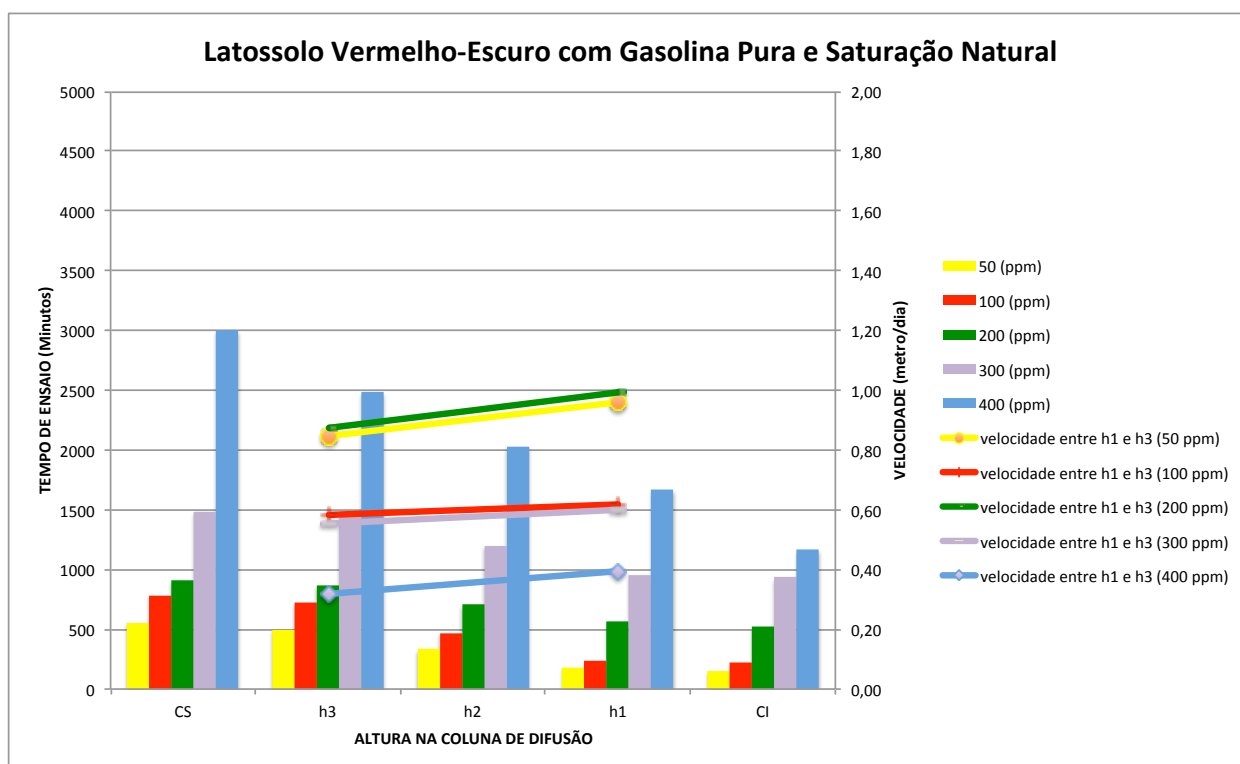


FIGURA 6.2-3 – Resultados do ensaio de difusão com latossolo LE - gasolina pura com saturação natural

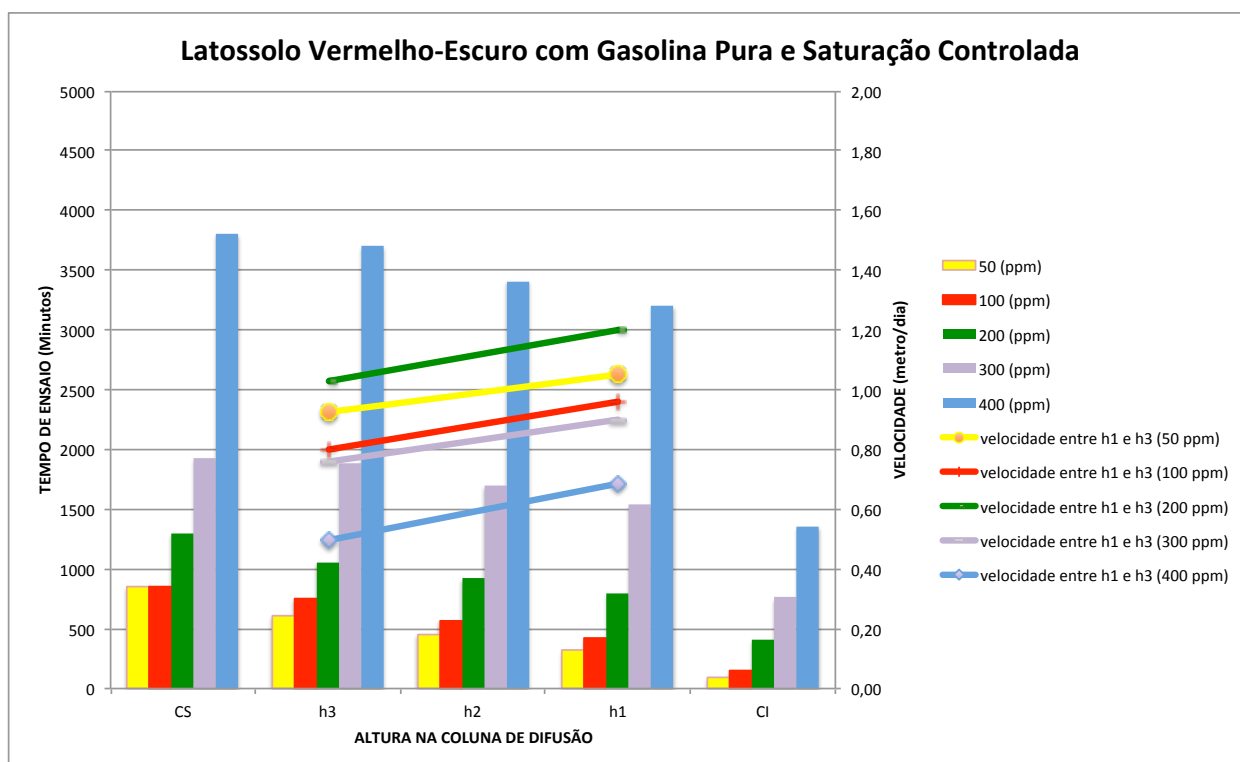


FIGURA 6.2-4 – Resultados do ensaio de difusão com latossolo LE - gasolina pura com saturação controlada

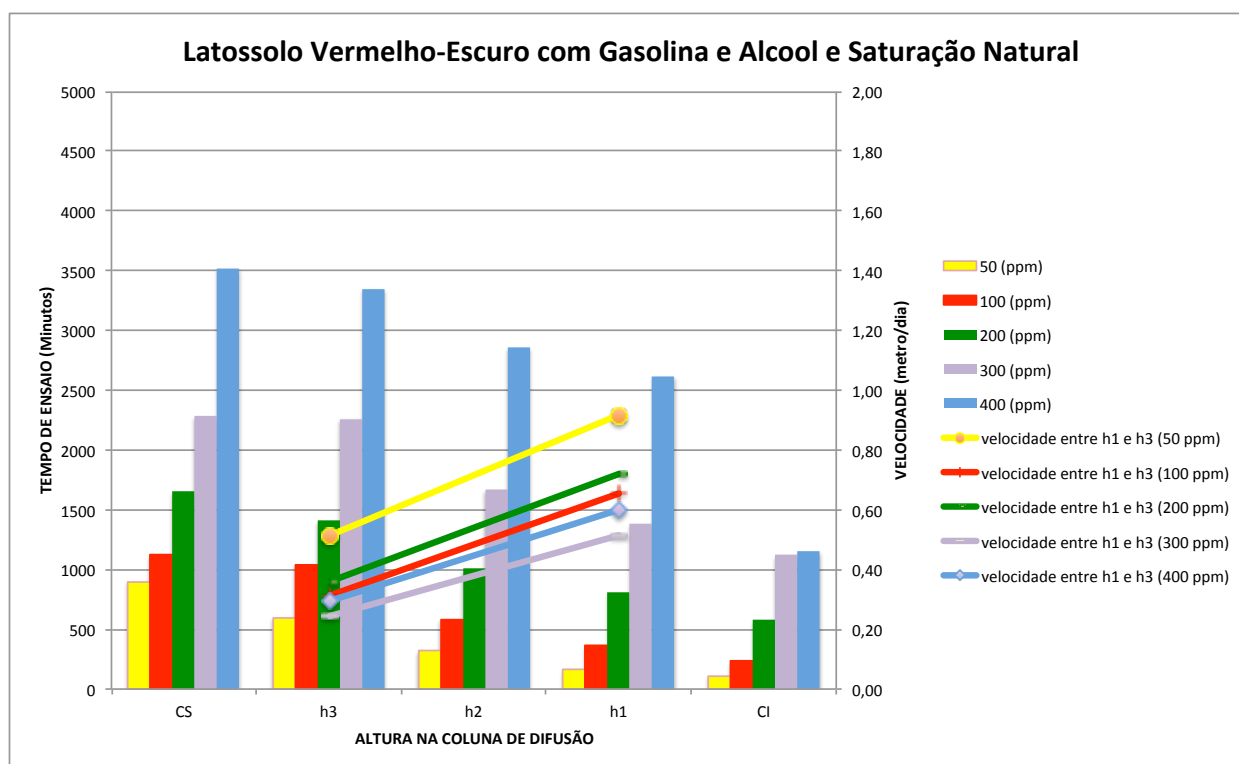


FIGURA 6.2-5 – Resultados do ensaio de difusão com latossolo LE - gasolina e álcool com saturações naturais

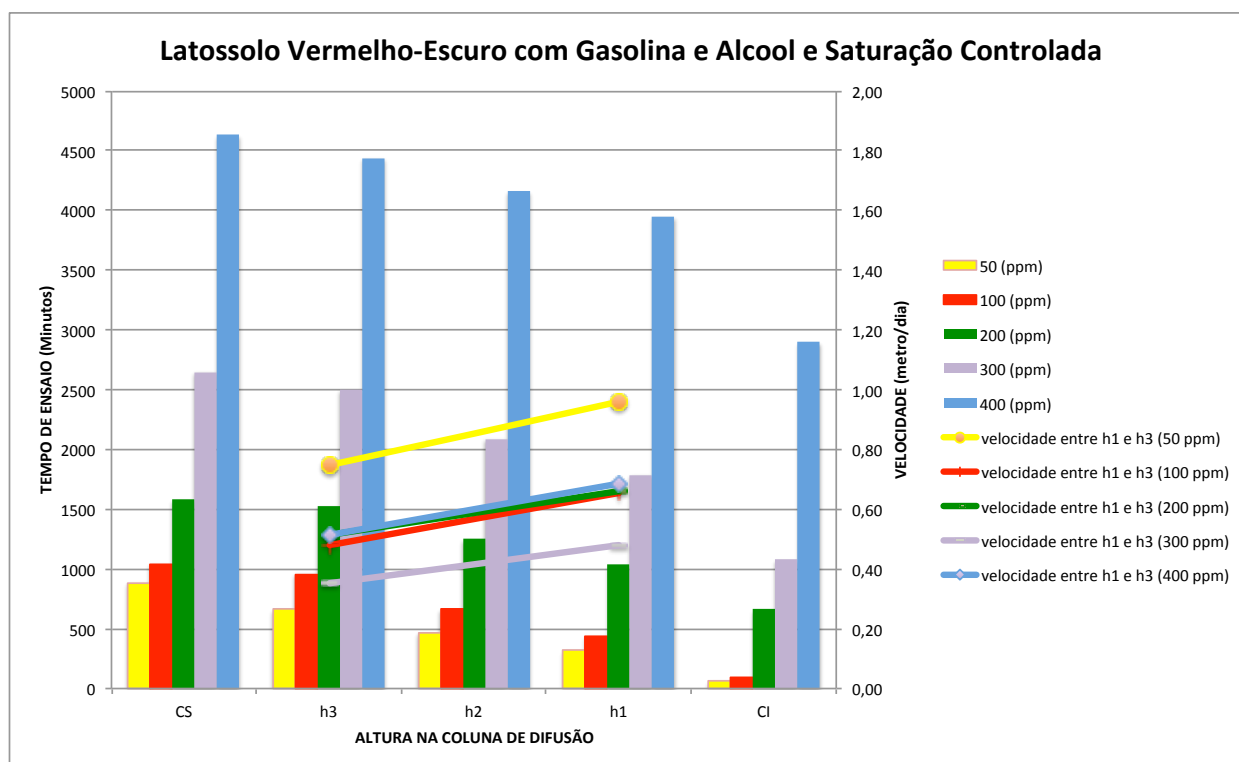


FIGURA 6.2-6 – Resultados do ensaio de difusão com latossolo LE - gasolina e álcool com saturações controladas

Pode-se observar nas Figuras 6.2-3 a 6.2-6 que no início dos ensaios há na base da coluna (h1), no máximo, concentrações na ordem de 50 ppm (precisão do equipamento) e um grande gradiente de concentração, considerando h1 até h3 (onde as concentrações são zero no início do ensaio). À medida que o ensaio se desenvolve, as concentrações em h1 tendem a aumentar (Figura 6.2-3), o que acontece em todas as alturas de medição sempre com uma diferença de tempo. Esta observação leva à interpretação que os gradientes de concentração irão diminuir temporalmente em função do aumento das concentrações ao longo da coluna, resultando em uma diminuição das velocidades de migração.

Neste contexto, é possível afirmar que para o latossolo vermelho escuro, independente da mistura contaminante (gasolina pura ou mistura de gasolina e álcool) e da saturação (natural de 5% ou controlada de 34%), as velocidades de migração tendem a diminuir com o aumento da concentração de COV.

Se forem analisadas as variações de velocidade em função da mistura contaminante, ainda considerando a saturação para 50 ppm de concentração, é possível observar nas Figuras 6.2-3 a 6.2-6 que as menores velocidades para gasolina pura (0,90 m/dia) serão maiores que as velocidades mais elevadas para gasolina e álcool (0,72 m/dia). Esta tendência ocorre em todas as concentrações analisadas, com exceção de 400 ppm (0,36 gasolina pura e 0,45 m/dia gasolina com álcool). Se analisarmos as médias de velocidades, independente da saturação, é possível verificar que a gasolina pura gera COV que migraram com velocidade média de 0,95 m/dia; e a gasolina com álcool com velocidade média de 0,78 m/dia. Esta tendência pode ser observada para todas as concentrações analisadas, sendo que as velocidades médias diminuem com o aumento da concentração de COV (em 400 ppm gasolina pura, velocidade de 0,47 m/dia; e gasolina com álcool, 0,41 m/dia).

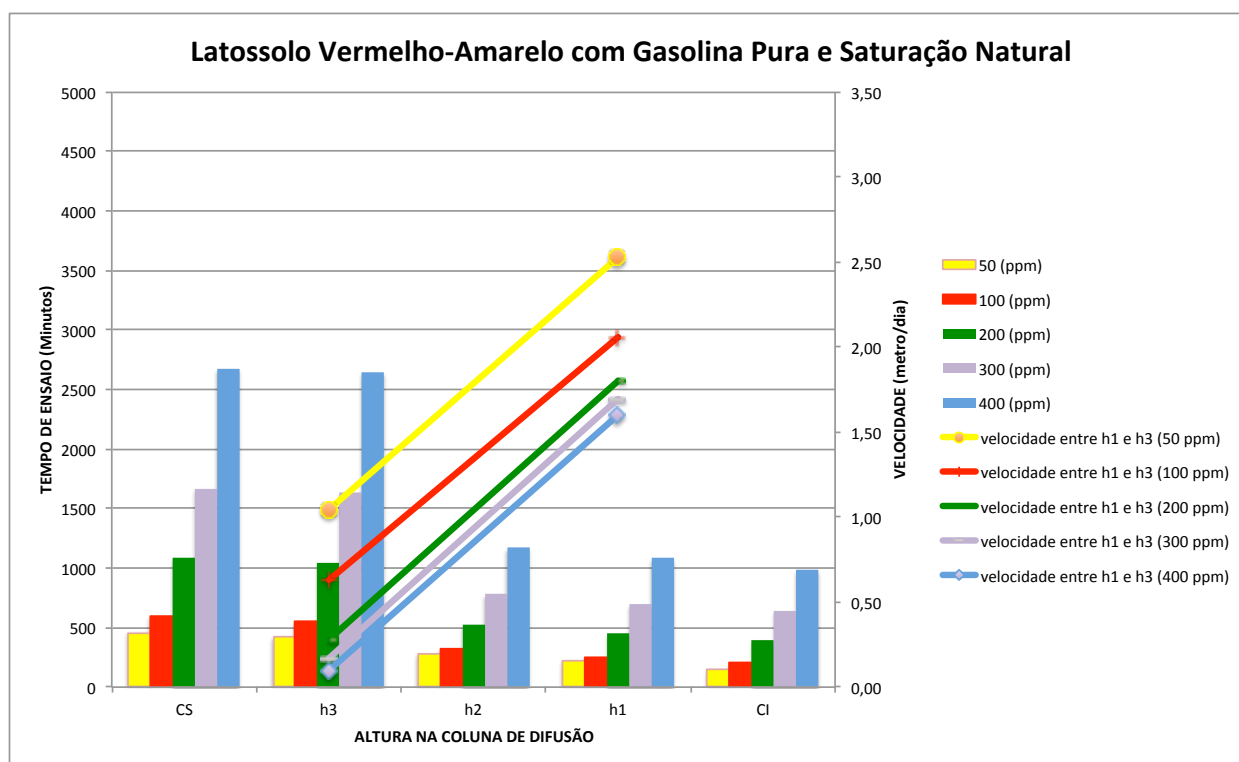


FIGURA 6.2-7 – Resultados do ensaio de difusão com latossolo LV - gasolina pura com saturação natural

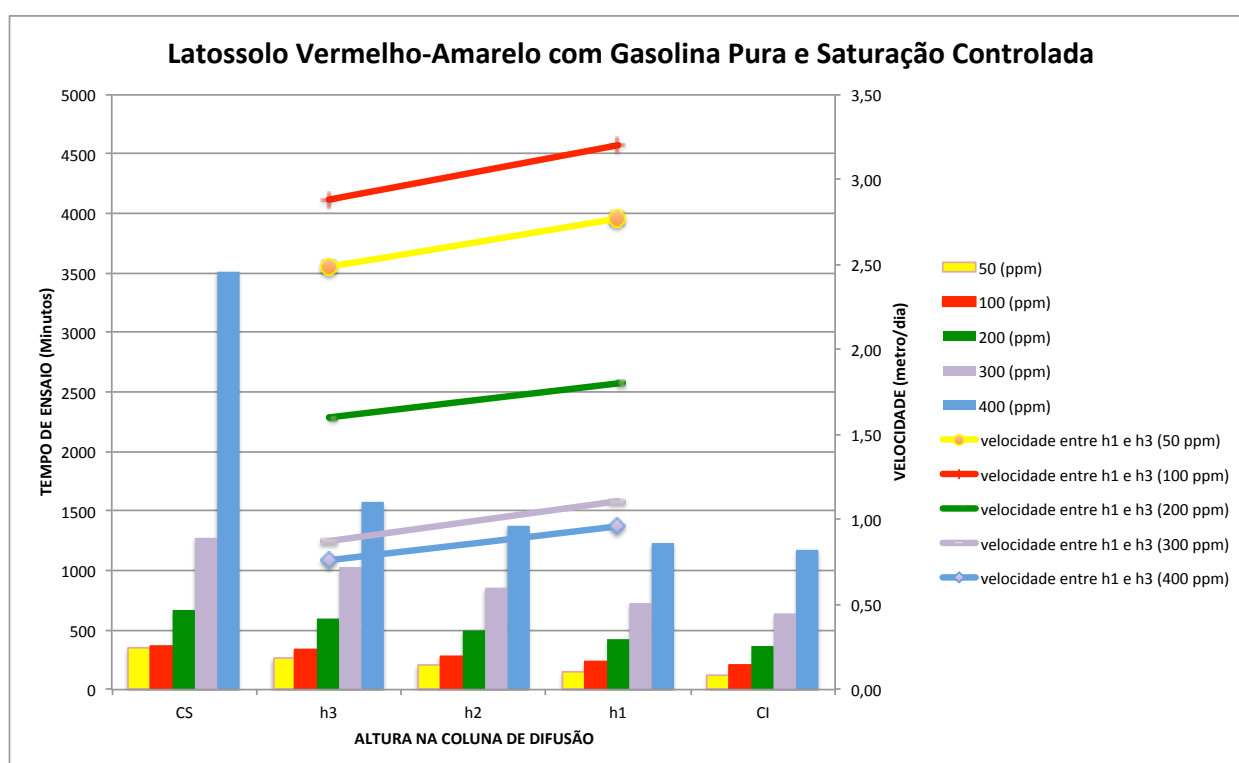


FIGURA 6.2-8 – Resultados do ensaio de difusão com latossolo LV - gasolina pura com saturação controlada

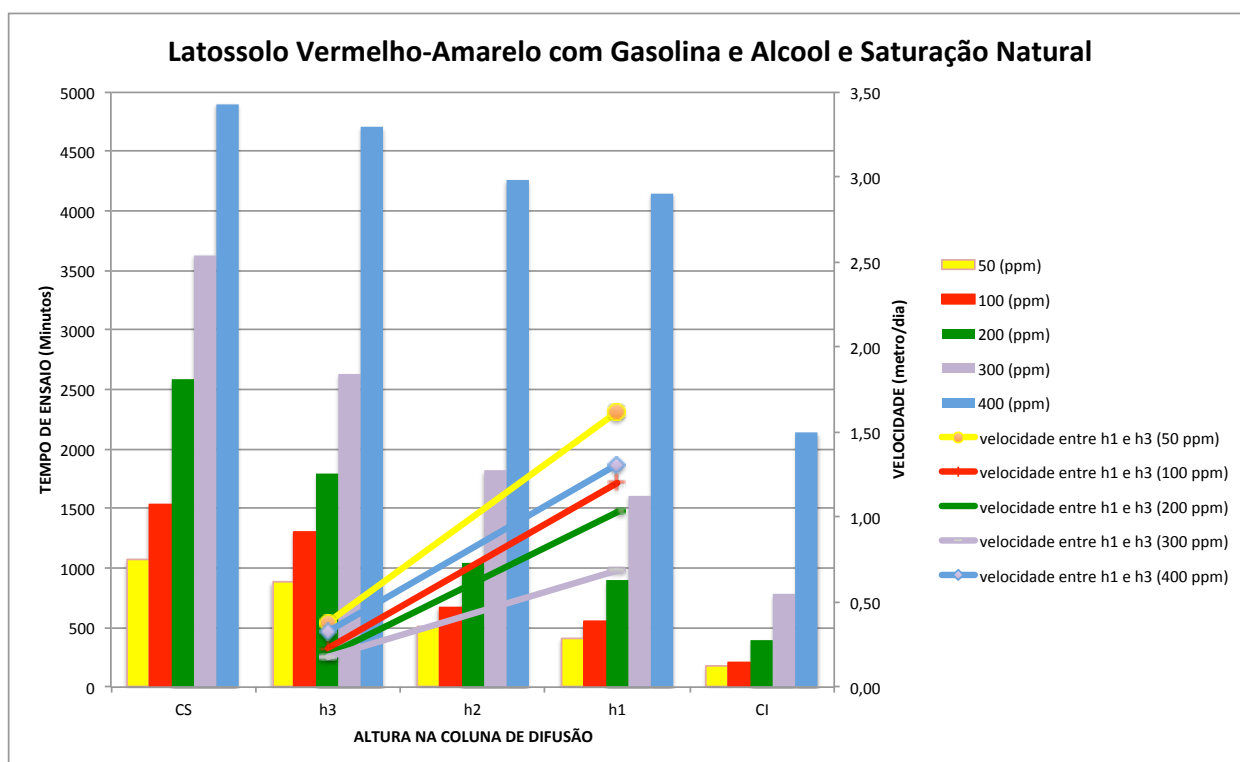


FIGURA 6.2-9 – Resultados do ensaio de difusão com latossolo LV - gasolina e álcool com saturações naturais

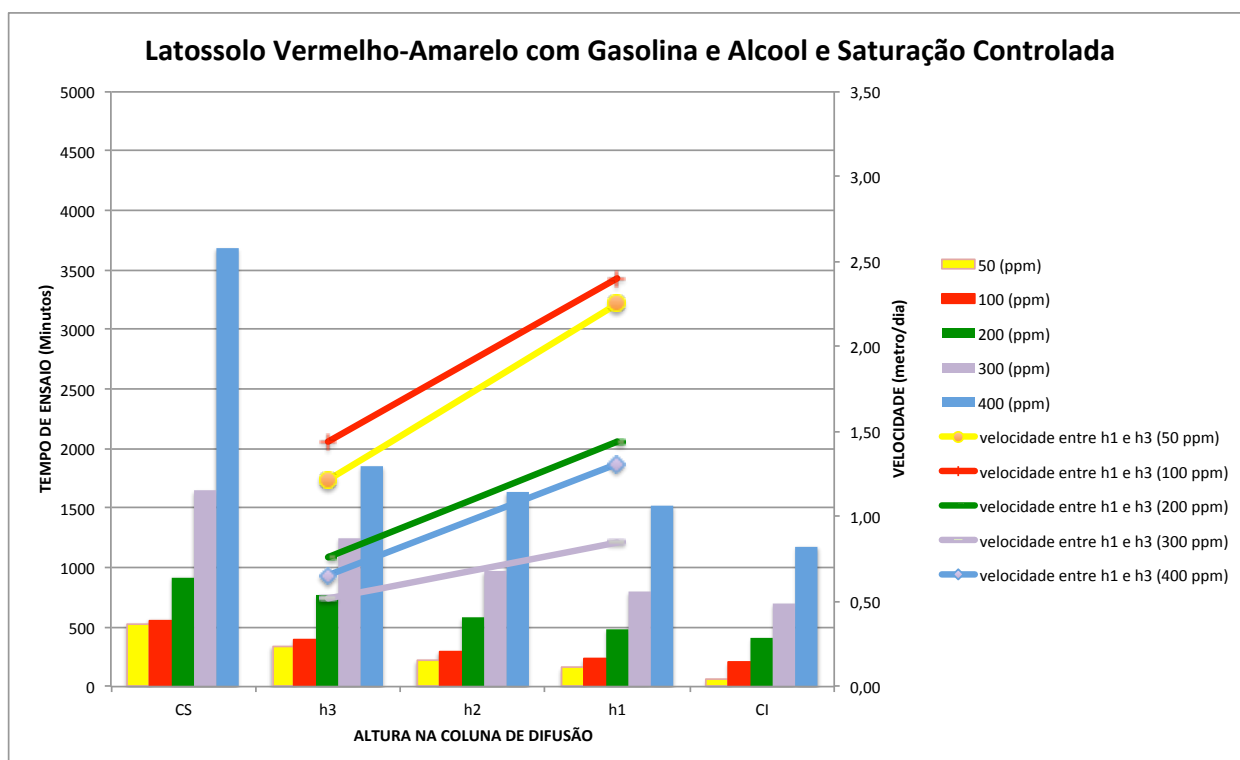


FIGURA 6.2-10 – Resultados do ensaio de difusão com latossolo LV - gasolina e álcool com saturações controladas

Pode-se observar nas Figuras 6.2-7 a 6.2-10 que, em geral, os experimentos com latossolo vermelho-amarelo apresentam velocidades de migração maiores de h1 para h2 do que de h2 para h3, indicando que as velocidades de migração do COV tendem a diminuir com o tempo de ensaio. Os resultados apresentados nas figuras mencionadas acima não indicaram claramente uma tendência de relação entre a velocidade e o aumento de concentrações e as alturas monitoradas (h1, h2 e h3) ao longo do ensaio. Entretanto, é possível observar que invariavelmente as maiores velocidades de migração de COV estão associadas às concentrações menores, quando analisarmos os resultados mensurados para 50 ppm e 400 ppm, ou seja, em todos os ensaios as maiores velocidades se relacionam à concentração do 50 ppm quando comparadas com as velocidades a 400 ppm. Este comportamento é semelhante ao observado anteriormente para o latossolo vermelho escuro.

Sendo assim, é possível afirmar que para o latossolo vermelho-amarelo, independente da mistura contaminante e da saturação, as velocidades de migração tendem a diminuir com o aumento da concentração de COV, sendo a interpretação desta observação a mesma dada para o latossolo vermelho escuro.

Analisando os gráficos obtidos para os ensaios com latossolo vermelho-amarelo para 50 ppm de concentração, observa-se que, independente da mistura contaminante para saturação natural (gasolina pura 1,78 m/dia; e gasolina com álcool 1,00 m/dia), foram obtidas velocidades menores quando comparadas aos resultados para saturação controlada (gasolina pura 2,63 m/dia; e gasolina com álcool 1,73 m/dia). A tendência descrita acima também ocorre para as medidas obtidas em 100, 200 e 300 ppm para ambas as misturas, não ocorrendo em 400 ppm para saturação controlada. A amplitude entre as velocidades obtidas nos ensaios das duas misturas é praticamente igual à amplitude de variação observada para a curva de 50ppm, sendo para a umidade natural de 0,78 (1,78 - 1,00) m/dia e saturação controlada de 1,00 (2,63 - 1,73) m/dia, o que é observado em todas as concentrações avaliadas.

Quando comparamos as velocidades obtidas para os latossolos avaliados considerando umidade natural e controlada independente da mistura, pode-se observar que estas velocidades são invariavelmente maiores para o latossolo vermelho-amarelo em todas as concentrações avaliadas, indicando, desta forma, que as velocidades de

migração de COV serão maiores em solos menos argilosos e que existe uma tendência que estas velocidades também sejam aumentadas com a elevação da saturação.

As variações de velocidade em função da mistura contaminante para 50 ppm de concentração nas Figuras 6.2-7 a 6.2-10, indicam que as menores velocidades para gasolina pura (1,78 m/dia) serão mais elevadas que as maiores velocidades para gasolina e álcool (1,73 m/dia). Esta tendência ocorre em todas as concentrações analisadas, com exceção de 400 ppm (0,85 gasolina pura; e 0,98 m/dia gasolina com álcool) e indica que a gasolina pura gerou vapores de COV que migraram ao longo da coluna de difusão com maior velocidade que a mistura gasolina com álcool, conforme observado nos ensaios com latossolo vermelho escuro (LE).

6.2.2 Ensaios para Análise Química de BTEX ao Longo da Coluna de Difusão

Com o objetivo de calcular os coeficientes de difusão efetiva para os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros de xilenos utilizando a equação para multicomponentes de Stefan-Maxwell (equação 21, Capítulo 4.3.2.1), foram realizados oito ensaios para os dois tipos de latossolos, nas duas saturações e para duas misturas contaminantes, com coleta diária, durante cinco dias de amostras de COV em cinco alturas (CI, h1, h2, h3 e CS) na coluna de difusão, totalizando 200 amostras, as quais foram enviadas para laboratório para quantificação analítica dos compostos supramencionados, conforme descrito no item 5.3.3.2 do Capítulo de materiais e métodos.

A Tabela 6.3-1 apresenta a consolidação dos resultados obtidos a partir das análises químicas laboratoriais. Na Tabela 6.3-1 também são apresentadas a saturação e umidade utilizadas para cada ensaio realizado, bem como as velocidades calculadas com base na estimativa de tempo médio para que o contaminante se deslocasse de um ponto de medição para outro. Inicialmente foram calculadas velocidades de cada composto específico entre h1 - h2; h2 - h3 e h3 - CS. Com base nas velocidades calculadas entre as alturas foi estimada uma velocidade média para cada ensaio realizado por composto químico.

TABELA 6.3-1 – Resultados dos ensaios de difusão de COV com a coluna de difusão

LATOSSOLO	CONTAMINANTE	SATURAÇÃO	ALTURA (10 cm)	SAT (%)	UMI (%)	VELOCIDADE (metro/seg)	BENZENO (µg/m³)					VELOCIDADE (metro/seg)	TOLUENO (µg/m³)				
							T0 (horas)	T1 (horas)	T2 (horas)	T3 (horas)	T4 (horas)		T0 (horas)	T1 (horas)	T2 (horas)	T3 (horas)	T4 (horas)
							0	24	48	72	96		0	24	48	72	96
VERMELHO ESCURO	GASOLINA PURA	NATURAL	CS			1,35E-06	< LQ	< LQ	174,21	251,28	596,73	2,89E-07	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
			h3	5,1	2,1		0,00625						-				
							< LQ	< LQ	308,05	674,77	907,97		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
			h2	5,2	2,2		0,00417						-				
							< LQ	237,87	524,56	959,74	1.402,36		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	154,68
			h1	5,0	2,1		0,00417						0,00104				
	GASOLINA E ÁLCOOL	NATURAL	CS			2,31E-06	< LQ	513,98	956,42	1.675,74	1.975,25	5,79E-07	< LQ	153,50	189,38	257,53	539,14
			h3	33,7	12,1		343,76	2.348,24	3.849,28	4.269,62	4.412,57		292,84	1.372,20	985,25	994,48	2.610,63
			h2	34,0	12,1		< LQ	44,38	166,89	361,05	542,56		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
			h1	33,8	12,1		0,01250						-				
			CI				< LQ	107,57	289,52	535,44	776,14		< LQ	< LQ	< LQ	64,86	73,42
							0,00833						0,002778				
	GASOLINA PURA	CONTROLADA	CS			1,16E-06	< LQ	106,25	244,15	333,20	627,01	6,75E-07	< LQ	< LQ	< LQ	52,85	102,10
			h3	5,1	2,1		0,00417						0,00139				
			h2	5,2	2,2		< LQ	290,91	550,72	852,32	1.199,51		< LQ	58,59	116,18	184,90	193,31
			h1	5,0	2,1		324,04	550,39	739,02	1.184,69	1.764,36		223,54	221,24	254,14	446,22	507,51
			CI				< LQ	< LQ	129,45	252,78	451,74		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	64,30
							0,00625						0,00313				
	GASOLINA E ÁLCOOL	NATURAL	CS			2,31E-06	< LQ	< LQ	277,48	439,20	598,43	5,79E-07	< LQ	< LQ	< LQ	60,71	172,50
			h3	5,1	2,1		0,00417						0,00278				
			h2	5,2	2,2		< LQ	< LQ	254,12	588,68	802,74		< LQ	< LQ	< LQ	159,94	241,13
			h1	5,0	2,1		0,00208						0,00139				
			CI				< LQ	499,61	882,50	911,23	994,83		< LQ	79,37	164,37	< LQ	387,02
							543,70	2.095,74	2.657,96	1.780,82	2.013,44		334,50	714,31	812,89	787,45	937,71
	GASOLINA PURA	CONTROLADA	CS			2,31E-06	< LQ	41,53	150,50	260,67	474,43	1,35E-06	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
			h3	35,7	12,9		0,01250						-				
			h2	36,0	13,0		< LQ	84,76	237,21	367,71	597,72		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
			h1	35,9	13,0		0,00833						-				
			CI				< LQ	144,03	291,68	442,48	721,86		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
							0,00417						-				
VERMELHO AMARELO	GASOLINA PURA	NATURAL	CS			1,74E-06	44,70	200,30	350,27	521,32	800,71	5,79E-07	< LQ	131,11	140,95	163,26	180,60
			h3	10,7	3,6		489,25	384,58	541,26	733,11	1.096,03		682,76	401,07	294,29	372,39	514,84
			h2	10,6	3,5		< LQ	< LQ	169,47	661,68	1.048,82		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
			h1	10,6	3,5		0,00625						-				
			CI				< LQ	151,00	288,53	1.454,98	2.401,82		< LQ	< LQ	< LQ	97,28	111,06
							0,00833						0,00278				
	GASOLINA E ÁLCOOL	NATURAL	CS			2,31E-06	< LQ	352,89	498,42	2.351,95	3.471,01	1,35E-06	< LQ	< LQ	< LQ	230,73	224,19
			h3	36,8	8,7		0,00417						0,00139				
			h2	36,2	8,5		0,00	865,10	1.000,20	3.577,93	4.930,08		< LQ	90,29	100,26	588,04	1.121,70
			h1	36,6	8,7		232,59	3.745,69	2.021,41	4.522,70	4.956,74		110,49	943,85	317,83	1.831,12	2.345,73
			CI				< LQ	180,50	359,58	776,14	1.003,98		< LQ	< LQ	167,79	564,33	845,61
							0,01250						0,00625				
VERMELHO AMARELO	GASOLINA PURA	CONTROLADA	CS			1,74E-06	< LQ	190,34	283,57	625,83	786,08	7,39E-07	< LQ	< LQ	162,32	534,78	755,92
			h3	36,8	8,7		0,00833						0,00417				
			h2	36,2	8,5		< LQ	384,31	530,87	945,96	1.198,37		< LQ	82,30	377,60	898,58	1.265,85
			h1	36,6	8,7		0,00417						0,00417				
			CI				109,80	516,60	676,90	1.176,16	1.385,40		< LQ	158,15	539,86	1.192,69	1.586,14
							530,65	795,72	904,33	1.770,08	1.764,94		534,49	311,12	574,00	2.124,85	2.149,16
	GASOLINA E ÁLCOOL	NATURAL	CS			2,31E-06	< LQ	< LQ	253,86	723,73	1.055,35	1,54E-06	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	58,49
			h3	10,7	3,6		0,00625						0,00313				
			h2	10,6	3,5		< LQ	162,98	541,14	1.152,75	1.638,09		< LQ	< LQ	< LQ	97,88	308,16
			h1	10,6	3,5		0,00833						0,00278				
			CI				< LQ	278,61	857,65	2.021,94	2.123,71		< LQ	< LQ	117,62	389,27	581,04
							0,00417						0,00208				
	GASOLINA E ÁLCOOL	CONTROLADA	CS			1,74E-06	< LQ	856,31	1.409,31	2.958,79	2.747,03	1,54E-06	< LQ	189,18	333,64	862,30	1.087,61
			h3	36,8	8,7		441,31	3.469,10	3.625,56	4.860,82	4.820,33		165,38	1.543,53	1.550,78	3.974,12	2.040,48
			h2	36,1	8,5		< LQ	133,12	401,70	741,80	834,69		< LQ	< LQ	< LQ	179,82	455,43
			h1	36,0	8,5		0,01250						0,00417				
			CI				< LQ	122,10	350,04	494,28	589,17		< LQ	46,55	< LQ	131,44	295,24
							0,00833						0,00833				
	GASOLINA E ÁLCOOL	CONTROLADA	CS			1,74E-06	< LQ	272,96	627,82	918,60	1.127,50	1,54E-06	< LQ	98,74	139,90	290,30	610,65
			h3	36,8	8,7		0,00417						0,00417				
			h2	36,1	8,5		62,80	354,54	700,24	1.010,19	1.104,34		52,40	131,70	231,94	379,80	592,99
			h1	36,0	8,5		268,58	578,02	1.066,94	1.444,40	1.418,37		305,65	252,46	350,03	431,10	758,04
			CI														

<LQ - menor que o Limite de Quantificação laboratorial para a Amostra (125 µg/m³)

Llaves detectados abaixo do LQ podem ser reportados/ utilizados, porem com ressalva que são estimativas menos precisas do que valores acima do LQ

CONTINUAÇÃO																	
LATOSSOLO	CONTAMINANTE	SATURAÇÃO	ALTURA (10 cm)	SAT (%)	UMI (%)	VELOCIDADE (metro/seg)	ETILBENZENO (µg/m³)					VELOCIDADE (metro/dia)	XILENOS TOTAIS (µg/m³)				
							T0 (horas)	T1 (horas)	T2 (horas)	T3 (horas)	T4 (horas)		T0 (horas)	T1 (horas)	T2 (horas)	T3 (horas)	T4 (horas)
							0	24	48	72	96		0	24	48	72	96
VERMELHO ESCURO	GASOLINA PURA	NATURAL	CS				< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
			h3	5,1	2,1		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
			h2	5,2	2,2		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
			h1	5,0	2,1		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
			Cl				< LQ	81,00	86,65	95,38	87,30		< LQ	382,10	323,72	361,75	335,04
		CONTROLADA	CS				< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
			h3	33,7	12,1		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
			h2	34,0	12,1		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
			h1	33,8	12,1		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ	< LQ	< LQ	47,73	103,09
			Cl				< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ		189,58	56,34	121,66	47,21	346,23
	GASOLINA E ÁLCOOL	NATURAL	CS				< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
			h3	5,1	2,1		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
			h2	5,2	2,2		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
			h1	5,0	2,1		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
			Cl				< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
		CONTROLADA	CS				< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
			h3	35,7	12,9		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
			h2	36,0	13,0		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
			h1	35,9	13,0		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ	150,83	51,80	72,77	109,03
			Cl				128,67	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ		441,81	426,82	217,29	136,91	342,98
VERMELHO AMARELO	GASOLINA PURA	NATURAL	CS				< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
			h3	10,7	3,6		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
			h2	10,6	3,5		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
			h1	10,6	3,5		< LQ	< LQ	< LQ	21,25	29,90		< LQ	< LQ	< LQ	94,64	99,55
			Cl				< LQ	70,37	< LQ	61,41	139,56		< LQ	243,40	< LQ	224,85	504,07
		CONTROLADA	CS				< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
			h3	36,8	8,7		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
			h2	36,2	8,5		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
			h1	36,6	8,7		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ	< LQ	< LQ	191,79	< LQ
			Cl				< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ		454,98	273,96	< LQ	373,80	< LQ
	GASOLINA E ÁLCOOL	NATURAL	CS				< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
			h3	10,7	3,6		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
			h2	10,6	3,5		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
			h1	10,6	3,5		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
			Cl				< LQ	81,53	104,57	126,80	< LQ		< LQ	389,35	308,95	431,98	< LQ
		CONTROLADA	CS				< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	49,23
			h3	36,8	8,7		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	45,88
			h2	36,1	8,5		< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	43,70		< LQ	46,57	63,55	67,16	123,19
			h1	36,0	8,5		< LQ	< LQ	< LQ	42,08	47,82		< LQ	67,88	72,19	83,44	155,31
			Cl				71,78	43,51	49,70	66,22	56,89		374,47	187,19	212,60	235,75	215,75

<LQ - menor que o Limite de Quantificação laboratorial para a Amostra (125 µg/m³)

Lavores detectados abaixo do LQ podem ser reportados/utilizados, porem com ressalva que são estimativas menos precisas do que valores acima do LQ

Na Tabela 6.3-1 é possível observar que somente o benzeno e o tolueno apresentaram concentrações quantificáveis para mais de duas das alturas de amostragem durante o ensaio de difusão. Os compostos etilbenzeno e xilenos totais apresentaram concentrações na Cl, sendo observado em alguns ensaios concentrações destes compostos em h1, e somente no ensaio de latossolo vermelho-amarelo com gasolina e álcool para saturação controlada se observou quantificação de xilenos totais em h2. É

possível que a ausência de concentrações de etilbenzeno e xilenos ao longo da coluna em h1, h2,h3 e CS durante os cinco dias de ensaios esteja associada a menores pressão de vapor (9,6 mmHg para etilbenzeno e 7,99 mmHg para xilenos), o que não permitiu que estes compostos se difundissem ao longo da coluna considerando os 5 dias de ensaios.

Neste contexto, só serão avaliados, em função de seu deslocamento na coluna de difusão, os resultados analíticos obtidos para os compostos benzeno e tolueno.

Analisando o comportamento do benzeno, apresentado na Tabela 6.3-1, pode-se observar tendência de deslocamento deste composto ao longo da coluna em função do tempo de ensaio, sendo este detectado em todos os tempos de amostragem e em pelo menos uma altura de amostragem. Esta tendência também é observada com menos intensidade para o tolueno, que também se desloca ao longo da coluna de difusão, no entanto só alcança CS em alguns ensaios e apresenta concentrações menores quando comparadas com as de benzeno.

De forma geral, os ensaios realizados apresentam tendências similares quanto ao deslocamento do vapor de COV ao longo da coluna de difusão em função do tempo. Esta tendência está relacionada às variações de tempo de deslocamento e variações de concentração, em função do tipo de latossolo, da mistura contaminante e do grau de saturação. Estas variações serão discutidas a seguir.

As Figuras 6.3-1 e 6.3-4 apresentam os resultados analíticos para o composto benzeno para os ensaios realizados com o latossolo vermelho escuro (LE), e as Figuras 6.3-5 e 6.3-8 apresentam os resultados para o latossolo vermelho-amarelo (LV). Optou-se por apresentar as figuras dos resultados somente para o benzeno para análise e interpretação, haja vista que este composto apresentou maior número de concentrações detectáveis que ocorreram de forma correlacionável considerando todos os tempos e alturas de medição.

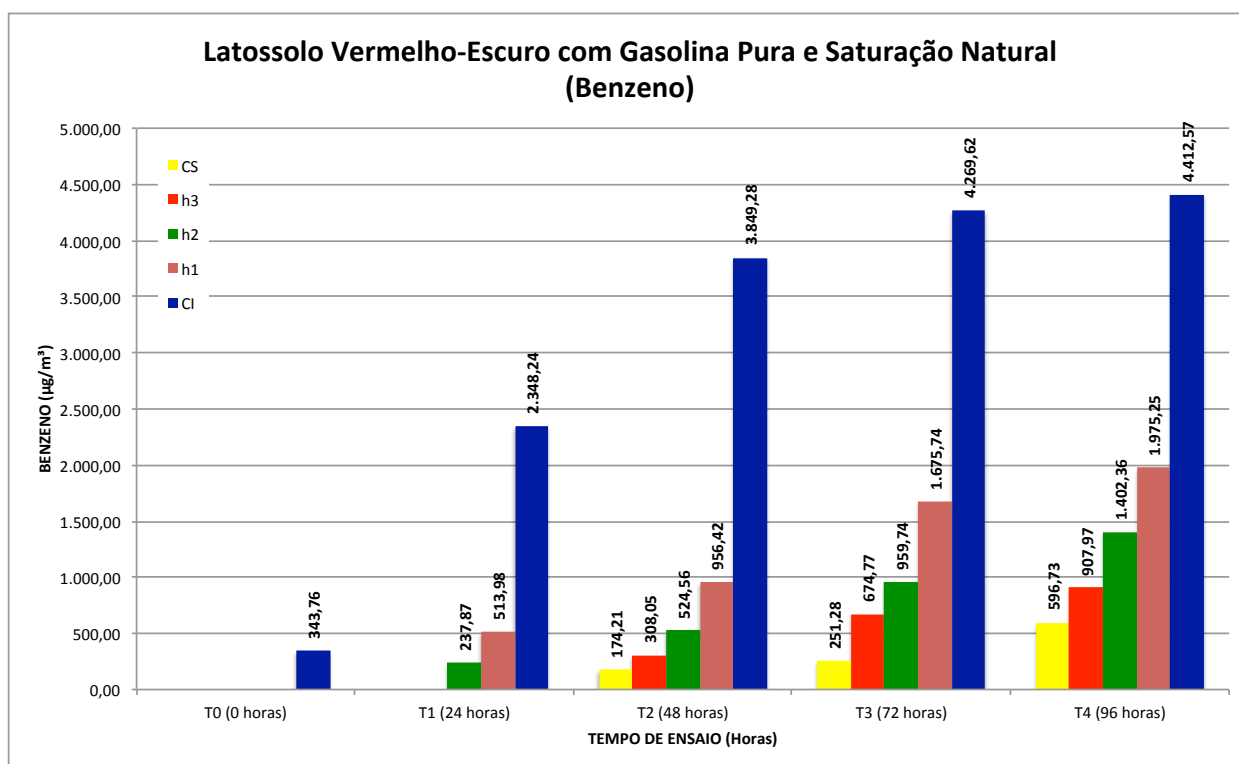


FIGURA 6.3-1 – Resultados analíticos laboratoriais do ensaio com latossolo LE - gasolina pura com saturação natural

A Figura 6.3-1 apresenta os resultados do ensaio para latossolo LE com gasolina pura e saturação natural, no qual há em CI concentrações mensuráveis ($343,76 \mu\text{g}/\text{m}^3$) a partir do primeiro tempo de amostragem (T0) até o último tempo de ensaio T4 com $4.412,57 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (aumento de 12,84 vezes). Ainda no ensaio supramencionado há para h1 um aumento de 3,84 vezes, partindo de T1 ($513,98 \mu\text{g}/\text{m}^3 - 1.975,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$); para h2, aumento de 5,90 vezes; partindo de T1 ($237,87 \mu\text{g}/\text{m}^3 - 1.402,36 \mu\text{g}/\text{m}^3$), para h3 aumento de 2,95 vezes partindo de T2 ($308,05 \mu\text{g}/\text{m}^3 - 907,97 \mu\text{g}/\text{m}^3$), e para CS aumento de 3,43 vezes partindo de T2 ($174,21 \mu\text{g}/\text{m}^3 - 593,73,97 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Os dados apresentados acima indicam que o deslocamento do benzeno ao longo da coluna com o tempo de ensaio possui aumento médio de concentração de 4,23 vezes entre os tempos de amostragem considerando o deslocamento de h1 para h3. Os números acima evidenciam que ocorre um aumento de concentração nos pontos de amostragem ao longo do tempo de ensaio, mas não é possível estabelecer que ocorrer uma correlação de proporcionalidade ao longo do ensaio.

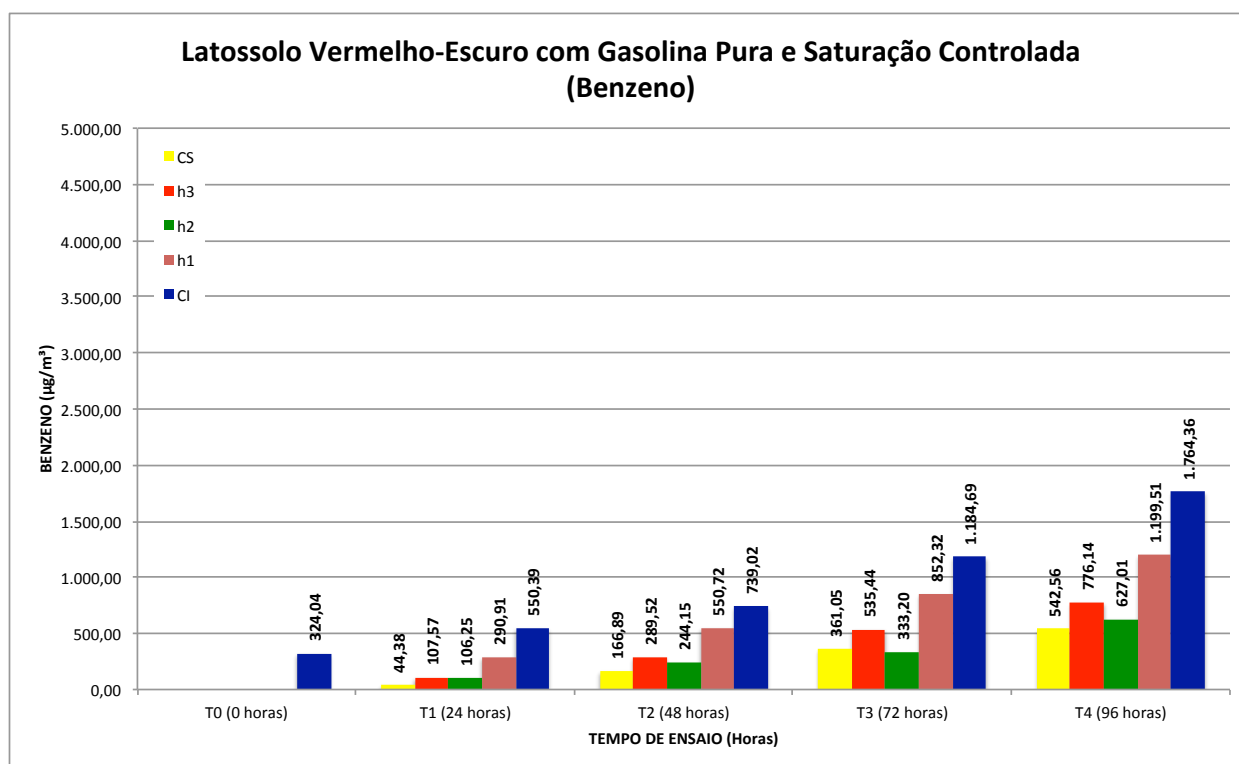


FIGURA 6.3-2 – Resultados analíticos laboratoriais do ensaio com latossolo LE - gasolina pura com saturação controlada

Quando avaliados os resultados apresentados na Figura 6.3-2 para o ensaio com o latossolo LE com gasolina pura e saturação controlada, é possível identificar a mesma tendência de aumento de concentração de benzeno ao longo da coluna com o tempo, observado no ensaio descrito anteriormente. Entretanto, pode-se verificar que no ensaio em questão já começam a ser identificadas em T1 concentrações em h3 ($107,57 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e CS ($44,38 \mu\text{g}/\text{m}^3$) indicando que para saturação controlada a velocidade de descolamento do benzeno ao longo da coluna ocorre mais rapidamente quando comparado com o ensaio para saturação natural.

Outro aspecto a ser analisado é a variação da difusão em função do teor de saturação. Observando a Figura 6.3-2 pode ser identificado que as concentrações e os gradientes de concentração obtidos em T0, T1, T2, T3 e T4 para todas as alturas de amostragem são sempre menores que as observadas na Figura 6.3-1, indicando que a difusão do benzeno para saturação natural é maior que para saturação controlada.

Ainda na Figura 6.3-2, pode-se observar o mesmo comportamento dos resultados apresentados na Figura 6.3-1, no qual temos em CI concentrações mensuráveis ($324,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$) a partir do primeiro tempo de amostragem (T0) até o último tempo de

ensaio T4 com $1.764,36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (aumento de 5,44 vezes). O aumento ocorre em CI porque este compartimento da coluna está conectado ao reservatório de fase dissolvida, conforme discutido no item 5.3.3.2 do Capítulo de materiais e métodos.

Ainda no ensaio em questão há para h1 um aumento de 4,12 vezes partindo de T1 ($290,91 \mu\text{g}/\text{m}^3 - 1.199,51 \mu\text{g}/\text{m}^3$), para h2 aumento de 5,90 vezes partindo de T1 ($106,25 \mu\text{g}/\text{m}^3 - 627,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$), para h3 aumento de 7,22 vezes partindo de T1 ($107,07 \mu\text{g}/\text{m}^3 - 776,14 \mu\text{g}/\text{m}^3$), e para CS aumento de 12,33 vezes partindo de T1 ($44,38 \mu\text{g}/\text{m}^3 - 542,56 \mu\text{g}/\text{m}^3$). O aumento médio de concentração é de 3,45 vezes entre os tempos de amostragem, considerando o deslocamento de h1 para h3. Da mesma forma que foi observado no ensaio anterior ocorre aumento de concentração nos pontos de amostragem ao longo do tempo de ensaio, mas não é possível estabelecer que ocorrer uma correlação de proporcionalidade ao longo do ensaio.

Uma observação a ser destacada é a menor concentração na CI ao longo de todo ensaio para a condição do solo na saturação controlada e, por consequência, nas outras alturas de amostragem quando comparada com os resultados para saturação normal. Não era de se esperar que a concentração em CI fosse influenciada pela saturação na CD (câmara de difusão) da coluna. Este fato ocorreu em função da menor difusão observada no ensaio para saturação controlada, o que restringiu a transferência de massa da fase dissolvida para fase vapor no recipiente conectado à CI (fonte de geração de vapor, ver Figura 5.3-1).

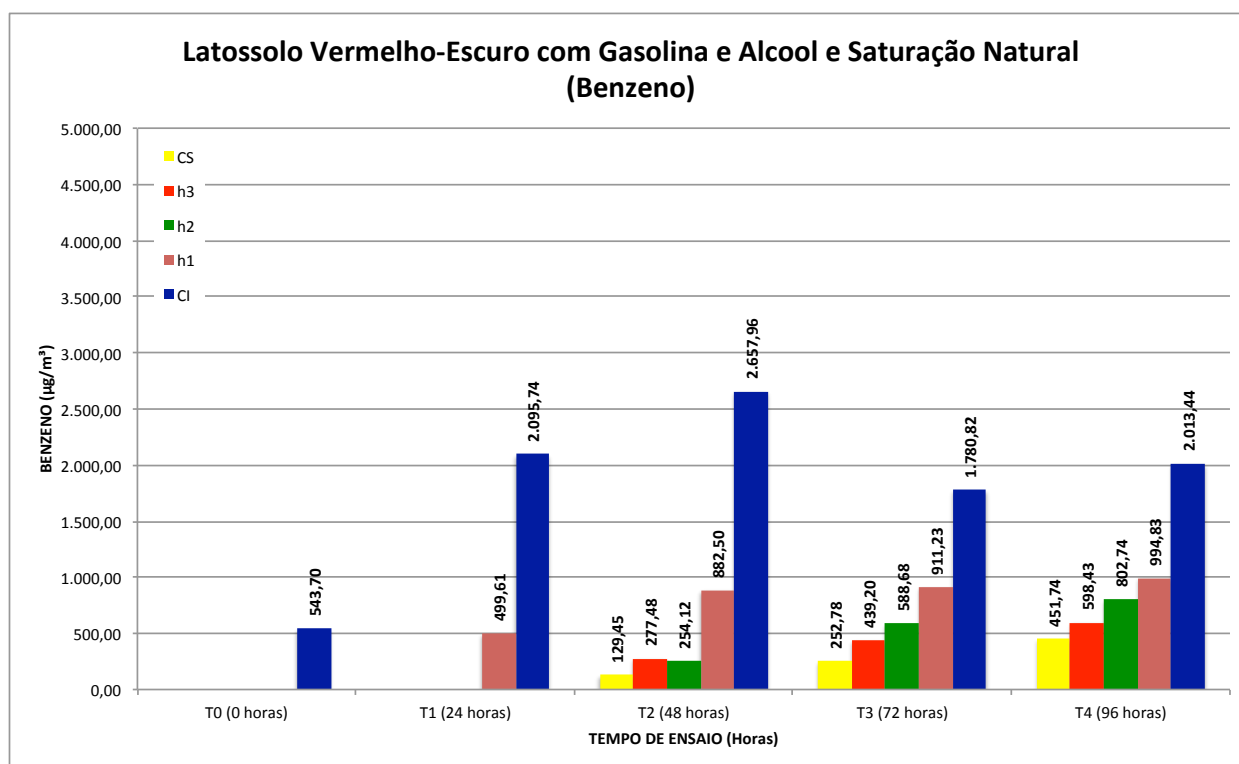


FIGURA 6.3-3 – Resultados analíticos laboratoriais do ensaio com latossolo LE - gasolina e álcool com saturações naturais

Pode-se observar na Figura 6.3-3 que as concentrações em CI são quantificadas já em T0 (543,70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) e aumentam com o tempo de ensaio até chegar em T4 com 2.013,44 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, aumento de 3,7 vezes. Em T1, além da concentração em CI de 2.095,74, somente h1 apresentou concentração detectável de 499,61 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, com aumento de 1,99 vezes para T4 (994,83 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Já no tempo T3 foram identificadas concentrações para todas as alturas de amostragem, o que pode ser observado até o final do ensaio com concentrações que, gradualmente, aumentaram em função do tempo de ensaio, conforme discutido para os ensaios anteriores.

Analisando os gráficos acima, pode-se considerar que os ensaios demonstram que a velocidade de migração dos compostos avaliados é dada pela ocorrência da concentração no ponto de amostragem em função do tempo; e que a difusão é dada experimentalmente pelas diferenças de concentração quantificadas nos pontos de amostragem ao longo do tempo de ensaio.

Sendo assim, pode-se destacar que, quando comparamos os resultados do ensaio de latossolo LE com gasolina e álcool e na condição de saturação natural (Figura 6.3-3)

com os resultados do mesmo latossolo com gasolina pura e na condição de natural (Figura 6.3-1), observamos que a velocidade de deslocamento e a difusão do benzeno são menores para o último ensaio (com gasolina e álcool). Entretanto, quando comparamos o ensaio da Figura 6.3.3 com o da Figura 6.3-2 (LV com gasolina pura e umidade controlada) temos que a difusão é maior para o ensaio com gasolina e álcool com saturação natural e a velocidade é maior para o ensaio de gasolina pura e saturação controlada.

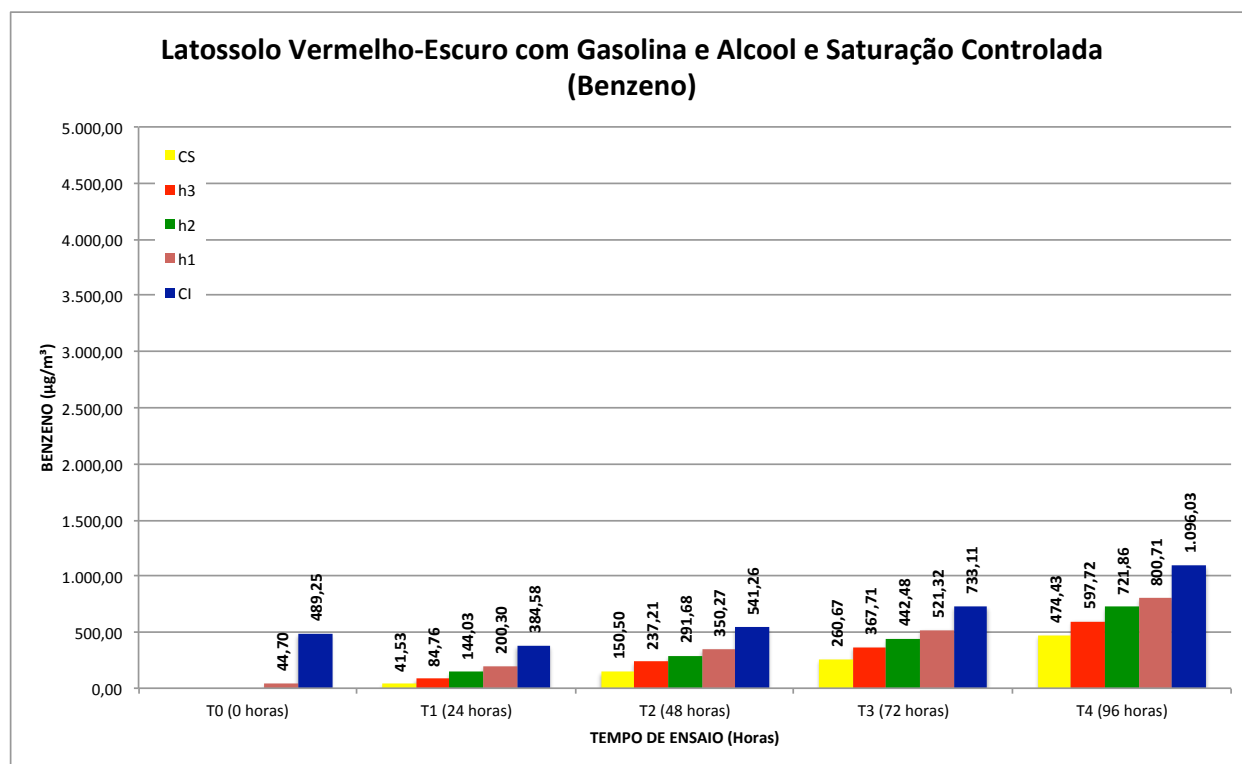


FIGURA 6.3-4 – Resultados analíticos laboratoriais do ensaio com latossolo LE - gasolina e álcool com saturações controladas

Observando a Figura 6.3-4, pode-se identificar a mesma tendência dos ensaios avaliados anteriormente. Os ensaios realizados com o solo na condição de saturação controlada (Figura 6.3-2 e 6.3-4) apresentam, invariavelmente, concentrações menores em todos os tempos e alturas de amostragem, indicando que esta saturação promove a redução do processo de difusão quando comparada aos ensaios realizados para saturação natural (Figura 6.3-1 e 6.3-3). Quando comparados os resultados apresentados na Figura 6.3-4 (LE com gasolina e álcool para saturação controlada) com os resultados da Figura 6.3-2 (LE com gasolina pura para saturação controlada)

ocorre que a mistura contaminante - gasolina e álcool - promove uma maior atenuação da difusão quando comparada à gasolina pura.

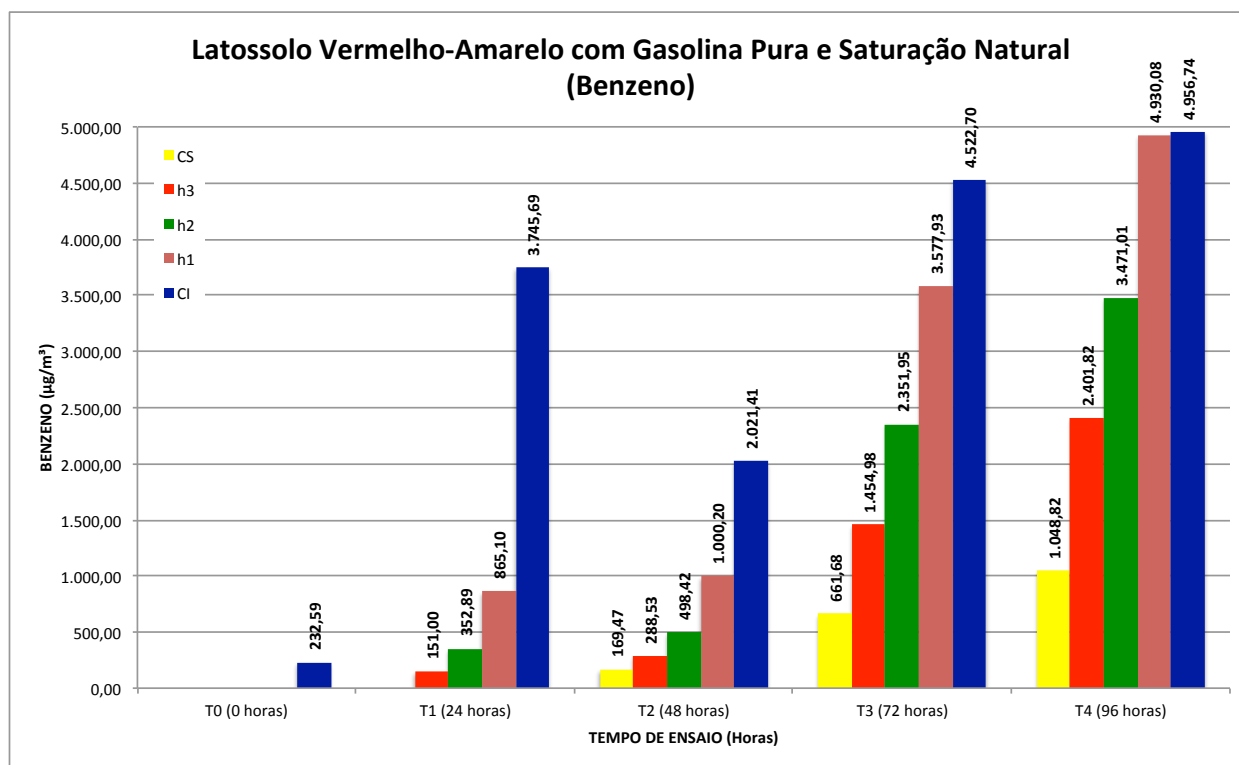


FIGURA 6.3-5 – Resultados analíticos laboratoriais do ensaio com latossolo LV - gasolina pura com saturação natural

A Figura 6.3-5 apresenta os resultados do ensaio para latossolo LV com gasolina pura e condição de saturação natural, no qual há em CI concentrações mensuráveis ($232,59 \mu\text{g}/\text{m}^3$) a partir do primeiro tempo de amostragem (T0) até o último tempo de ensaio T4 com $4.956,79 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (aumento de 21,31 vezes). Ainda no ensaio supramencionado há para h1 um aumento de 5,70 vezes partindo de T1 ($865,10 \mu\text{g}/\text{m}^3 - 4.930,08 \mu\text{g}/\text{m}^3$), para h2 aumento de 9,84 vezes partindo de T1 ($352,89 \mu\text{g}/\text{m}^3 - 3.471,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$), para h3 aumento de 15,91 vezes partindo de T1 ($288,53 \mu\text{g}/\text{m}^3 - 2.401,82 \mu\text{g}/\text{m}^3$), e para CS aumento de 6,19 vezes partindo de T2 ($169,47 \mu\text{g}/\text{m}^3 - 1.048,82 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Os dados apresentados acima indicam que o deslocamento do benzeno ao longo da coluna com o tempo de ensaio possui aumento médio de concentração de 10,48 vezes entre os tempos de amostragem considerando o deslocamento de h1 para h3. Da mesma forma que foi observado nos ensaios anteriores, ocorre aumento de concentração nos pontos

de amostragem ao longo do tempo de ensaio, mas não é possível estabelecer que ocorrer uma correlação de proporcionalidade ao longo do ensaio.

Quando comparados os resultados dos ensaios de LE (Figura 6.3-1) e LV (Figura 6.3-5) é possível observar que para LV as todas as concentrações quantificadas para o benzeno são maiores em todas as alturas e tempos de medição. Esta tendência indica que o latossolo vermelho-amarelo ensaiado permite maior difusão que o latossolo vermelho escuro, considerando a mesma mistura contaminante (gasolina pura) e a mesma saturação (natural).

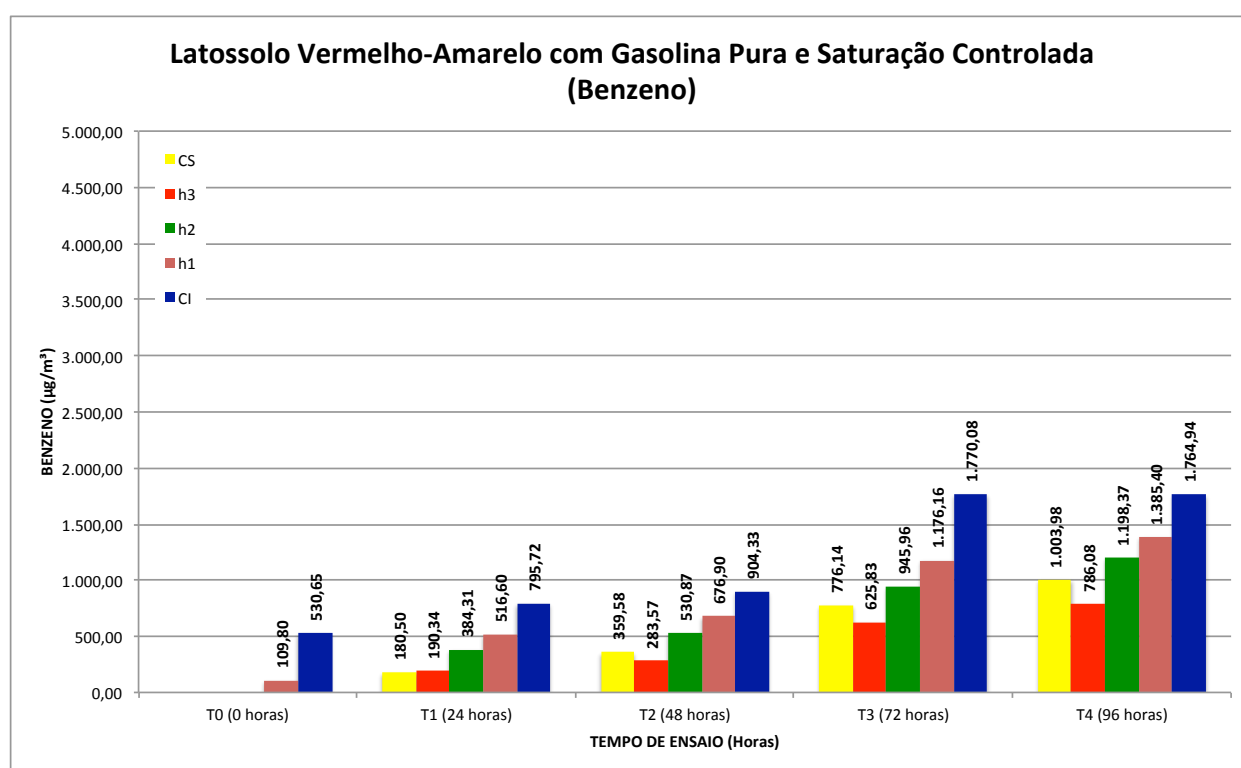


FIGURA 6.3-6 – Resultados analíticos laboratoriais do ensaio com latossolo LV - gasolina pura com saturação controlada

É possível identificar na Figura 6.3-6, onde são apresentados os resultados do ensaio para o latossolo LE com gasolina pura e saturação controlada, a mesma tendência de aumento de concentração de benzeno ao longo da coluna com o tempo, observado no ensaio descrito anteriormente (Figura 6.3-5). Entretanto, pode-se verificar na Figura 6.3-6 que já são identificadas em T1 concentrações em h3 (190,34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) e CS (180,50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) indicando que para saturação controlada a velocidade do benzeno ao

longo da coluna ocorre mais rapidamente quando comparado com o ensaio para saturação natural. Esta tendência também foi identificada para os ensaios realizados no latossolo vermelho escuro.

Como analisado para os ensaios de latossolo vermelho escuro, também foi avaliada a variação de difusão em função da variação de saturações para o latossolo vermelho-amarelo. Observando a Figura 6.3-6 pode ser identificado que as concentrações obtidas em T0, T1, T2, T3 e T4 para todas as alturas de amostragem são sempre menores que as observadas na Figura 6.3-5, indicando que a difusão do benzeno para saturação natural é maior que para saturação controlada. Esta tendência também foi identificada para os ensaios realizados no latossolo vermelho escuro.

A Figura 6.3-6 apresenta o mesmo comportamento dos resultados apresentados na Figura 6.3-5, na qual há em CI concentrações mensuráveis ($530,65 \mu\text{g}/\text{m}^3$) a partir do primeiro tempo de amostragem (T0) até o último tempo de ensaio T4 com $1.764,94 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (aumento de 3,33 vezes). Ainda na Figura 6.3-6 há para h1 um aumento de 12,62 vezes partindo de T1 ($109,80 \mu\text{g}/\text{m}^3 - 1.385,40 \mu\text{g}/\text{m}^3$), para h2 aumento de 3,12 vezes partindo de T1 ($384,31 \mu\text{g}/\text{m}^3 - 1.198,37 \mu\text{g}/\text{m}^3$), para h3 aumento de 4,13 vezes partindo de T1 ($190,34 \mu\text{g}/\text{m}^3 - 786,08 \mu\text{g}/\text{m}^3$), e para CS aumento de 5,56 vezes partindo de T1 ($180,50 \mu\text{g}/\text{m}^3 - 1.003,98 \mu\text{g}/\text{m}^3$). O aumento médio de concentração de 6,96 vezes entre os tempos de amostragem considerando o deslocamento de h1 para h3. Quando comparados os resultados apresentados na Figura 6.3-2 e 6.3-6 é possível afirmar que o latossolo vermelho-amarelo apresenta maior velocidade de deslocamento e maior difusão quando comparado com o latossolo vermelho escuro, considerando a mesma mistura contaminante (gasolina pura) e saturação (controlada).

Como observado anteriormente para o latossolo vermelho escuro, o latossolo vermelho-amarelo apresentou uma menor de concentração na CI ao longo de todo ensaio para saturação controlada e, por consequência, nas outras alturas de amostragem, quando comparada aos resultados para saturação normal. Este fato ocorreu em função na menor difusão observada no ensaio para o solo em condição de saturação controlada, o que impossibilitou/restringiu a transferência de massa da fase dissolvida para fase vapor no recipiente conectado a CI (fonte de geração de vapor, ver Figura 5.3-1).

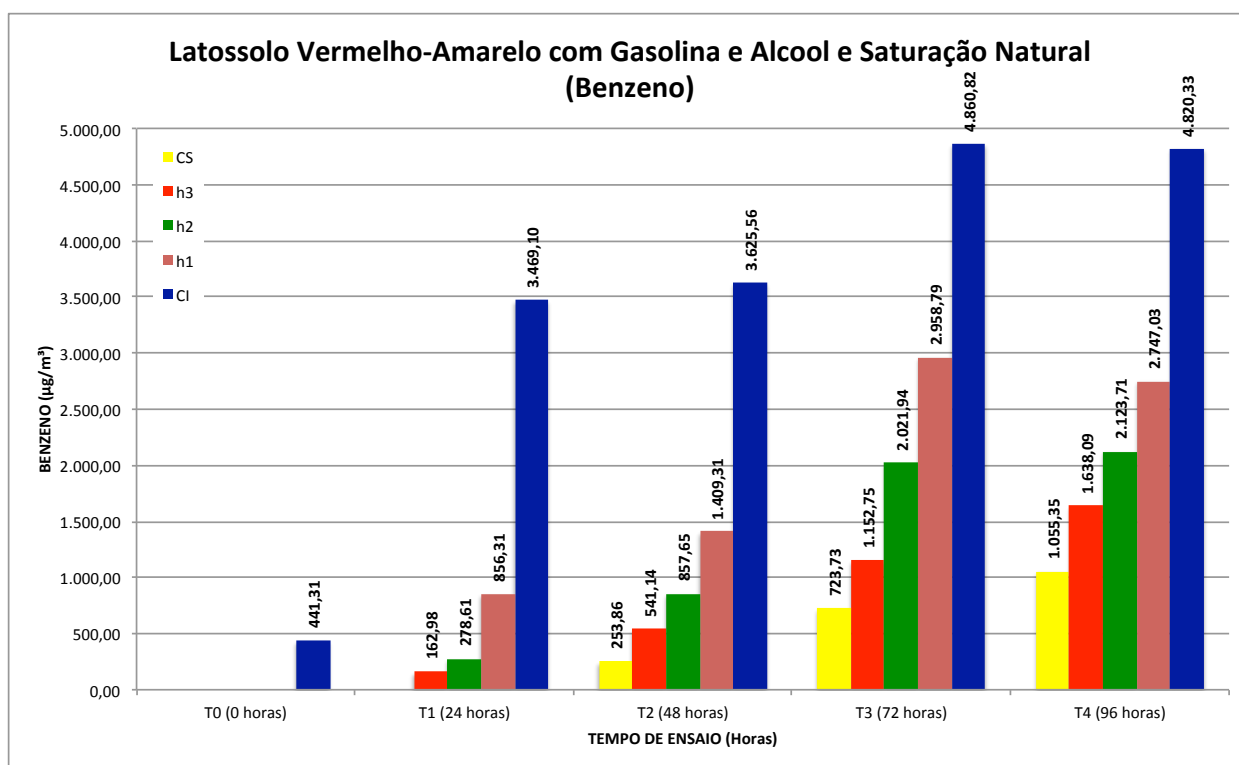


FIGURA 6.3-7 – Resultados analíticos laboratoriais do ensaio com latossolo LV - gasolina e álcool com saturações naturais

Pode-se observar na Figura 6.3-7 que as concentrações em CI são quantificadas já em T0 (441,31 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) e aumentam com o tempo de ensaio até chegar em T4 com 4.820,33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, aumento de 10,92 vezes. Em T1 somente CS não apresentou concentração detectável (CI 3.469,10, h3 3.856,31, h2 278,61 e h1 162,98 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), o que indica que o latossolo vermelho-amarelo possui maior velocidade de deslocamento que o latossolo vermelho escuro também quando a mistura contaminante é gasolina e álcool. A partir de T2 foram identificadas concentrações para todas as alturas de amostragem, o que pode ser observado até o final do ensaio com concentrações que gradualmente aumentaram em função do tempo de ensaio, conforme discutido para os ensaios anteriores.

É importante destacar que quando comparamos os resultados do ensaio de latossolo LV com gasolina e álcool, e na condição de saturação natural (Figura 6.3-7), com os resultados do mesmo latossolo com gasolina pura e umidade natural (Figura 6.3-5), observamos que a velocidade de deslocamento e a difusão do benzeno são menores

para o último ensaio (com gasolina e álcool). Entretanto, quando comparamos o ensaio da Figura 6.3.7 com o da Figura 6.3-6 (LV com gasolina pura e umidade controlada) temos que a difusão é maior para o ensaio com gasolina e álcool com saturação natural e a velocidade é maior para o ensaio de gasolina pura e saturação controlada. Mesma tendência observada para os ensaios realizados com latossolos vermelho escuro.

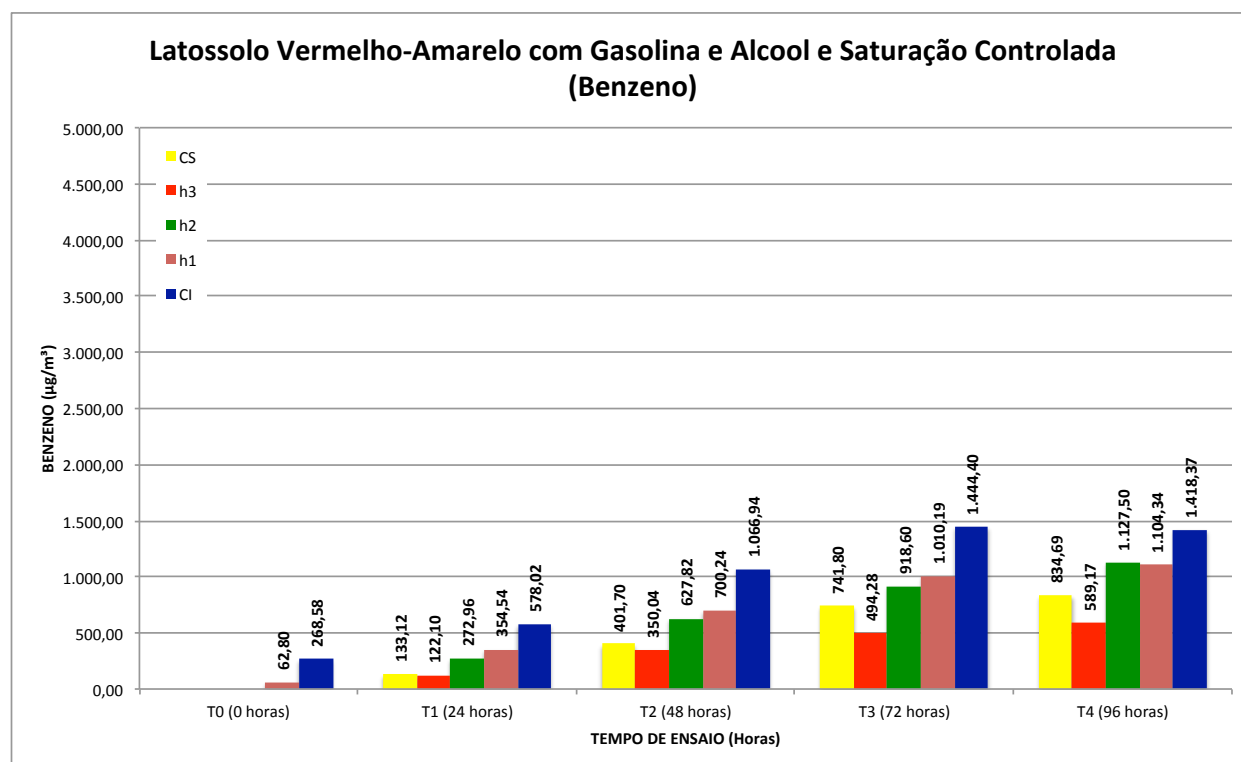


FIGURA 6.3-8 – Resultados analíticos laboratoriais do ensaio com latossolo LV - gasolina e álcool com saturação controlada

Observando a Figura 6.3-8, pode-se identificar a mesma tendência dos ensaios com LV avaliados anteriormente. Os ensaios realizados com saturação controlada (Figura 6.3-6 e 6.3-8) apresentam invariavelmente concentrações menores em todos os tempos e alturas de amostragem, indicando que esta saturação promove a redução do processo de difusão quando comparada aos ensaios realizados para saturação natural (Figura 6.3-5 e 6.3-7). De igual importância é o fato de que quando comparados os resultados apresentados na Figura 6.3-8 (LV com gasolina e álcool para saturações controladas) com os resultados da Figura 6.3-6 (LV com gasolina pura para saturação

controlada) ocorre que a mistura contaminante - gasolina e álcool - promove uma maior atenuação da difusão quando comparada com a gasolina pura.

Com base no descrito nos parágrafos acima sobre os ensaios realizados para os latossolos vermelho escuro e vermelho amarelo, pode ser concluído que a velocidade de deslocamento do benzeno é sempre inversamente proporcional a sua difusão. Aplicando-se a Stefan-Maxwell (equação 21), pode-se constatar esta conclusão, na qual o gradiente de concentração em uma determinada direção é inversamente proporcional à diferença de velocidade entre as espécies em uma solução binária (exemplo benzeno e tolueno).

Com base nas interpretações realizadas anteriormente, bem como nos resultados apresentados na Tabela 6.3-1 foram calculados os coeficientes de difusão efetiva (D_{eff}) para o composto benzeno, utilizando a equação de Stefan-Maxwell em termos de fluxos molares difusivos (equações 20 e 21) para resolução binária. A Tabela 6.3-2 apresenta os coeficientes de difusão efetiva calculados para o composto benzeno, a partir dos resultados dos ensaios de difusão para análise química de COV.

É importante ressaltar que o objetivo do cálculo dos coeficientes de difusão efetiva (D_{eff}) apresentados na Tabela 6.3-2 não representa os latossolos vermelho escuro (LE) e vermelho amarelo (LV), mas sim materiais mais argilosos e materiais menos argilosos, representados pelos latossolos LE e LV, respectivamente.

TABELA 6.3-2 – Coeficientes de difusão efetiva calculados pela equação de Stefan-Maxwell

LATOSSOLO	CONTAMINANTE	SATURAÇÃO	C_{Bh3} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	C_{Bh1} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	X_{B3} (-)	X_{B1} (-)	ΔX_B (-)	V_B (m/s)	J_B^* ($\mu\text{g}/\text{m}^2.\text{s}$)	C_{Th3} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	C_{Th1} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	X_{T3} (-)	X_{T1} (-)	ΔX_T (-)	V_T (m/s)	J_T^* ($\mu\text{g}/\text{m}^2.\text{s}$)	TEMPERATURA	PERCENTUAL DE ARGILA (< 2 mm)	θ_i (-)	SAT (%)	UMI (%)	ζ (-)	D_{eff} BENZENO (m^2/seg)
VERMELHO ESCURO	GASOLINA PURA	NATURAL	907,97	1975,25	0,88	0,79	0,09	1,35E-06	4,82E-04	125,00	539,14	0,12	0,21	0,09	2,89E-07	-6,63E-05	22 °C	48%	0,53	5,1	2,1	0,72	1,73E-07
		CONTROLADA	776,14	1199,51	0,91	0,86	0,05	2,31E-06	6,74E-04	73,42	193,31	0,09	0,14	0,05	5,79E-07	-6,37E-05				33,8	12,1	0,31	1,62E-07
	GASOLINA E ALCÓOL	NATURAL	598,43	994,83	0,78	0,72	0,06	1,16E-06	1,44E-04	172,50	387,02	0,22	0,28	0,06	6,75E-07	-4,16E-05				5,1	2,1	0,72	2,13E-07
		CONTROLADA	597,72	800,71	0,83	0,82	0,01	2,31E-06	4,90E-04	125,00	180,60	0,17	0,18	0,01	6,75E-07	-1,02E-04				35,9	13,0	0,29	1,21E-06
VERMELHO AMARELO	GASOLINA PURA	NATURAL	2401,82	4930,08	0,96	0,81	0,14	1,74E-06	1,39E-03	111,06	1121,70	0,04	0,19	0,14	5,79E-07	-6,43E-05	22 °C	24%	0,46	10,6	3,5	0,59	4,12E-08
		CONTROLADA	786,08	1385,40	0,51	0,47	0,04	2,31E-06	3,79E-04	755,92	1586,14	0,49	0,53	0,04	1,35E-06	-3,65E-04				36,6	8,7	0,27	2,95E-07
	GASOLINA E ALCÓOL	NATURAL	1638,09	2747,03	0,84	0,72	0,13	1,74E-06	8,16E-04	308,16	1087,61	0,16	0,28	0,13	7,39E-07	-1,54E-04				10,6	3,5	0,59	1,26E-07
		CONTROLADA	589,17	1104,34	0,67	0,65	0,02	2,31E-06	2,27E-04	295,24	592,99	0,33	0,35	0,02	1,54E-06	-1,14E-04				36,1	8,5	0,27	5,99E-07

C_{Bh3} Concentração do BENZENO em h1 (ver Tabela 6.3-1)
 C_{Bh1} Concentração do BENZENO em h3 (ver Tabela 6.3-1)
 X_B Fração Molar do BENZENO (ver Equação 19)
 V_B Velocidade do BENZENO (ver Tabela 6.3-1)
 J_B^* Fluxo Difusivo Molar BENZENO (ver Equação 20)
 ζ Tortuosidade (ver Equação 17)

C_{Th3} Concentração do TOLUENO em h1 (ver Tabela 6.3-1)
 C_{Th1} Concentração do TOLUENO em h3 (ver Tabela 6.3-1)
 X_T Fração Molar do TOLUENO (ver Equação 19)
 V_T Velocidade do TOLUENO (ver Tabela 6.3-1)
 J_T^* Fluxo Difusivo Molar TOLUENO (ver Equação 20)

Pode-se observar na Tabela 6.3-2 que os ensaios realizados com latossolo vermelho escuro com saturação controlada gera valores de D_{eff} para o benzeno próximos aos gerados para os ensaios com saturação natural. Os autores avaliados na revisão bibliográfica indicam em seus estudos que, quanto maior a saturação, menor será o coeficiente difusão efetiva, o que pode se observado analisando os resultados apresentados nas Figuras de 6.3-1 a 6.3-8 conforme discutido anteriormente. Entretanto, quando calculada o D_{eff} pela aplicação da resolução de Stefan-Maxwell (equação 21) para o benzeno esta constatação não pode ser replicada como pode-se observar na Tabela 6.3-2. Este fato está possivelmente associado à metodologia de cálculo da velocidade de deslocamento do benzeno ao longo da coluna de difusão, o que velou a valores próximos de velocidade para as duas saturações estudadas.

Quando comparamos os D_{eff} do benzeno para gasolina pura com gasolina e álcool observamos que para gasolina pura sempre apresenta valores menores para ambas as saturações utilizadas nos estudos. Esta observação indica que a gasolina pura gera

concentrações de benzeno em fase vapor que possuirão menor difusão do que a mistura da gasolina com álcool.

A Tabela 4.3-2 do item 4.3.1 da Revisão Bibliográfica resume resultados de diversos autores que calcularam D_{eff} a partir de estudo de campo e bancada para diferentes compostos, matrizes, saturações e faixas granulométricas. Partindo da Tabela 4.3-2 foi desenvolvida a Figura 6.3-9 que apresenta a consolidação de resultados de coeficiente de difusão efetiva e os resultados obtidos no presente estudo. Optou-se por normalizar o D_{eff} , dividindo-o pelo coeficiente de difusão ar (D_o) de cada composto específico estudado pelos autores citados na tabela 4.3-2, como apresentado na Figura 6.3-10.

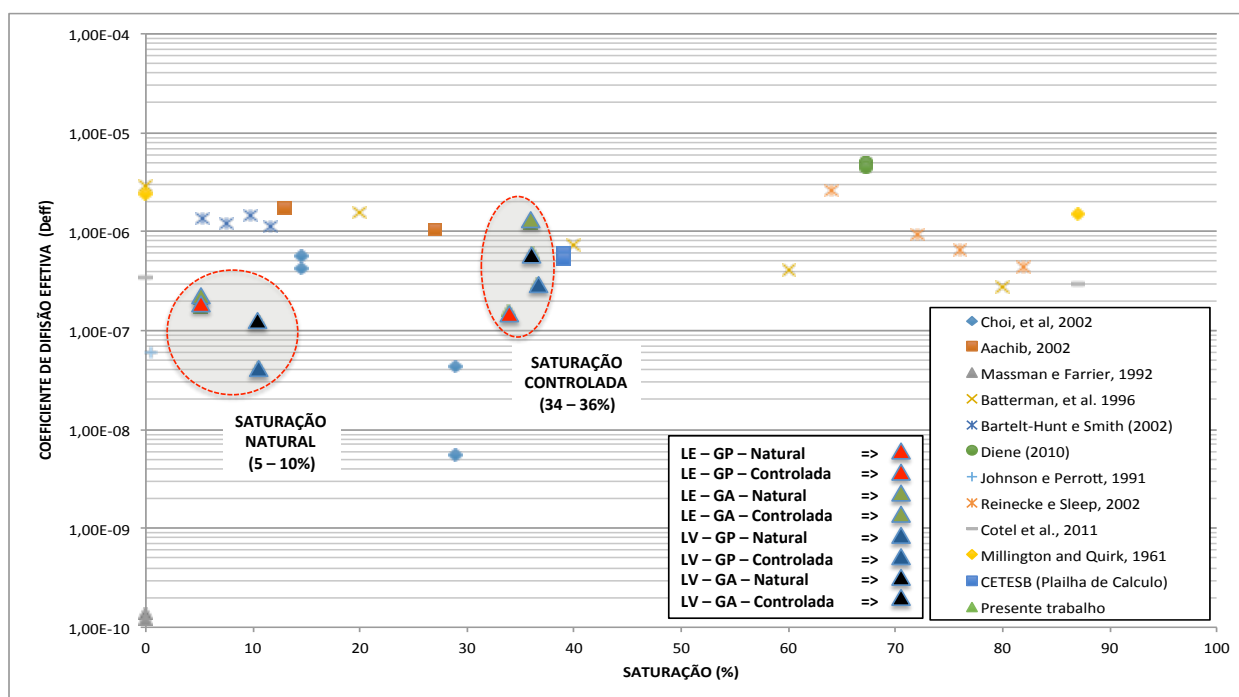


FIGURA 6.3-9 – comparação dos resultados de D_{eff} para diferentes autores considerando a variação das condições de saturação para diferentes compostos

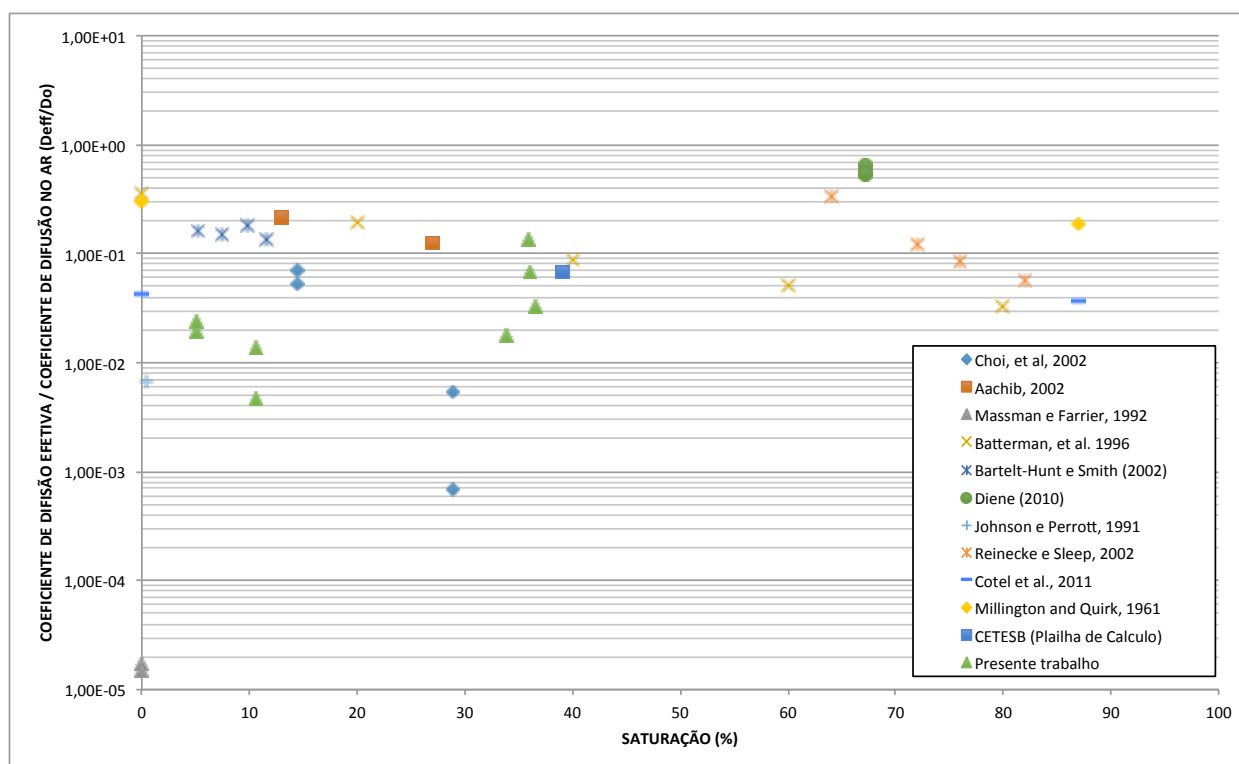


FIGURA 6.3-10 – comparação dos resultados de D_{eff} normalizados para D_o para diferentes compostos

Quando observamos a Figura 6.3-10 é possível identificar que D_{eff}/D_o para os resultados do presente trabalho em geral se apresentam em concordância com o discutido na revisão bibliográfica. Se analisarmos especificamente os resultados dos ensaios para saturação natural, observa-se que Coeficiente de Difusão Relativa (D_{eff}/D_o) apresenta-se um pouco a baixo dos valores médios apresentados na Revisão Bibliográfica.

Neste contexto, considerando que autores nacionais e internacionais chegaram a D_{eff} nas mesmas ordens de grandeza, os quais se diferenciam deste trabalho por causa da abordagem metodológica, tipo de solo, condição de saturação, composição textural e modelo matemático utilizado para cálculo, os resultados apresentados na Tabela 6.3-2 representam o D_{eff} de solos que possuam as mesmas características geotécnicas dos latosolos ensaiados, considerando as saturações e misturas contaminantes utilizadas.

7 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O presente trabalho buscou desenvolver e aplicar uma metodologia associada a ensaios de laboratório de tal forma que fosse possível se qualificar o fluxo difusivo e quantificar o Coeficiente de Difusão Efetiva (D_{eff}) para dois diferentes tipos de materiais mais argilosos e materiais menos argilosos, representados pelos latossolos LE e LV, respectivamente. Estes materiais foram submetidos a duas saturações e para três tipos de contaminantes orgânicos. Com este propósito, foi necessário estudar, desenvolver e adaptar equipamentos de laboratório, bem como métodos de ensaio. A baixo são apresentadas as principais conclusões obtidas, com ênfase nos ensaios executados, nos equipamentos desenvolvidos, nos resultados obtidos em cada método experimento, nas análises dos resultados e, finalmente são apresentadas recomendações fundamentadas nas conclusões do presente trabalho.

Aspéctos dos métodos utilizados

- [1] A abordagem metodológica utilizada para o presente trabalho, que teve como base inicial a caracterização geotécnica dos latossolos ensaiados, mostrou-se bastante satisfatória para aquisição das características físicas que influenciam no processo de difusão de compostos orgânicos voláteis na zona não saturada do solo.
- [2] A metodologia estabelecida para montagem das colunas de retenção se mostrou satisfatória para aquisição de dados para elaboração das curvas de retenção, considerando todas as misturas ensaiadas (água, gasolina pura, gasolina com álcool e álcool puro).
- [3] A metodologia estabelecida para montagem das colunas de difusão se mostrou satisfatória para aquisição de dados de monitoramento de concentrações de compostos orgânicos voláteis em ppm e em tempo real. O sistema ainda permitiu a aquisição de amostras para análise química laboratorial dos compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros de xilenos.

Equipamentos e Técnicas de Desenvolvidos

- [1] A coluna de difusão de compostos orgânicos voláteis (COV), desenvolvida especificamente para este trabalho, mostrou desempenho bastante satisfatório

para aquisição de dados de monitoramento de COV e coleta de amostras para análise química de BTEX. Sua utilização permitiu a geração de dados temporalmente correlacionáveis para todos os 16 ensaios realizados. De forma geral, a repetibilidade e correlação dos resultados obtidos foram boas, indicando que a estratégia adotada para a composição da coluna de difusão foi adequada. A divisão da coluna em estágios de monitoramento, quais sejam, um estágio inicial (câmara inferior - CI) para recebimento do vapor de COV, um estágio secundário para monitoramento temporal da difusão do vapor no latossolo (câmara de difusão - CD) e um estágio final para recebimento do vapor após o processo de difusão (câmara superior – CS), mostrou-se adequada.

[2] Os sensores de monitoramento de COV, desenvolvidos especificamente para este trabalho, mostraram desempenho satisfatório para aquisição e armazenamento de concentrações de COV em tempo real e com transmissão wi-fi, possibilitou o rápido e seguro armazenamento dos dados. O protocolo de aquisição de dados possibilitou o entendimento detalhado das variações de concentrações ao longo da coluna em cada ponto de monitoramento ao longo da coluna de difusão. Com a utilização dos sensores foi possível analisar as variações dos COV em ppm a cada um dos 8.400 minutos de cada ensaio, totalizando 345.600 medidas correlacionáveis. Com este procedimento foi possível estabelecer uma correlação clara entre as concentrações obtidas em cada estágio (altura) de medição. Também foi possível avaliar as velocidades de migração dos COV em fase vapor para diferentes saturações e misturas contaminantes. No entanto, apresentou desempenho insatisfatório para medições de concentrações a baixo de 50 ppm por causa de sua baixa sensibilidade.

[3] Uma limitação apresentada pelos sensores desenvolvidos foi a instabilidade de medições para concentrações abaixo de 50 ppm. Por este motivo definiu-se que os ensaios de Monitoramento de vapores de COV somente fossem considerados quando as concentrações em CS atingissem 50 ppm, sendo esta a menor concentração de medição.

A capacidade de retenção utilizando a Coluna de Retenção

- [1] Os ensaios com coluna de retenção indicaram que o material mais argiloso (latossolo LE) possuem capacidade de campo maiores (43% água pura, 41,8% álcool puro, 28,3 gasolina com álcool e 23,8 gasolina pura) quando comparadas com as obtidas para o material menos argiloso (latossolo LV), 23,8 água pura, 24,4% álcool puro, 20,0 gasolina com álcool e 14,4 gasolina pura).
- [2] Para todos os fluidos avaliados nos ensaios de coluna de retenção, sempre o material mais argiloso (latossolo LE) apresentou maiores capacidade de retenção do que o material menos argiloso (latossolo LV), indicando, desta forma, que solos mais argilosos tenderam a apresentar maiores capacidades de campo que solos menos argilosos, independente do tipo de fluido avaliado neste estudo, como era esperado.
- [3] O ensaio com água no material mais argiloso (latossolo LE) apresentou a maior elevação de franja capilar (100 cm) quando comparado com álcool puro (83,3 cm), mistura de gasolina e álcool (50 cm) e gasolina pura (33,3 cm).
- [4] O ensaio com água no material menos argiloso (latossolo LV) apresentou a maior elevação de franja capilar (50 cm) quando comparado com álcool puro (45,5 cm), mistura de gasolina e álcool (33,3 cm) e gasolina pura (30,3 cm).
- [5] A menor amplitude entre as alturas de franja capilar no material menos argiloso (latossolo LV) indica que latossolos com menos argila tenham menor variação de alturas capilares na presença de contaminação de gasolina em fase livre do que solos mais argilosos.
- [6] A capacidade de campo (CC) do material mais argiloso (latossolo LE) é maior para água pura (43%) quando comparado com álcool puro (41,80%), mistura de gasolina e álcool (28,30%) e gasolina pura (23,80), sendo que o álcool puro tende a ter uma CC próxima a da água pura, enquanto a gasolina pura tende a ter uma CC próxima a mistura de gasolina e álcool.
- [7] O fato de a tensão superficial da gasolina (21,80 dyn/cm) ser menor do que as dos outros fluidos (água 71,97 dyn/cm e álcool 22,27 dyn/cm), levou que sempre a gasolina pura apresentou nos ensaios de bancada CC menor que os outros fluidos avaliados. Neste contexto é possível afirmar que latossolos contaminados com gasolina tenderam a apresentar capacidades de campo menores que latossolos não contaminados.

- [8] A menor amplitude entre as alturas de franja capilar no material mais argiloso (latossolo LE) indica que, possivelmente, latossolos com menos argila tenham menor variação de alturas capilares na presença de contaminação de gasolina em fase livre do que solos mais argilosos.

O Monitoramento de vapores de COV

- [1] O processo de migração do vapor ao longo da coluna de difusão ocorreu com velocidade maior para o material menos argiloso (latossolo LV) quando comparado com o material mais argiloso (latossolo LE).
- [2] Independente do latossolo ensaiado as velocidades de migração de COV sobem com o aumento da saturação sem influência predominante da mistura contaminante. Ou seja, independente da mistura contaminante para saturação natural (gasolina pura 0,90 m/dia e gasolina com álcool 0,72 m/dia), foram obtidas velocidades menores quando comparadas aos resultados para saturação controlada (gasolina pura 0,99 m/dia e gasolina com álcool 0,85 m/dia).
- [3] É possível afirmar que, para os materiais menos argilosos (latossolo LV) e mais argilosos (latossolo LE), independente da mistura contaminante e da saturação, as velocidades de migração tendem a diminuir com o aumento da concentração de COV.
- [4] Quando comparamos as velocidades obtidas para os materiais avaliados, considerando saturação natural e controlada, independente da mistura, pode-se observar que estas velocidades são invariavelmente maiores para o material mais argiloso (latossolo LE) em todas as concentrações avaliadas, indicando, desta forma, que as velocidades de migração de COV serão maiores em materiais menos argilosos e que existe uma tendência que estas velocidades também sejam aumentadas com o aumento da saturação. Esta observação deve ser fruto de alterações na tortuosidade do sistema em função do grau de saturação.

O Monitoramento Analítico de BTEX

- [1] Só foi possível analisar o comportamento dos compostos benzeno e tolueno a partir das análises químicas realizadas, haja vista que somente estes dois

compostos apresentaram concentrações detectáveis acima dos limites de quantificação (LQ) analítica para as amostras coletadas ao longo dos ensaios realizados.

- [2] Os ensaios com material mais argiloso (latossolo LE) e material menos argiloso (latossolo LV) com gasolina pura e saturação natural e controlada indicam tendência de aumento de concentração de benzeno ao longo da coluna com o tempo.
- [3] Os ensaios indicaram que, para saturação controlada, a velocidade de descolamento do benzeno ao longo da coluna é maior quando comparado com o ensaio para saturação natural. Esta tendência também ocorre para a mistura gasolina pura e álcool para os dois latossolos ensaiados.
- [4] Os ensaios indicaram que, para saturação controlada, a difusão do benzeno e tolueno ao longo da coluna é menor quando comparado com o ensaio para saturação natural. Esta tendência também ocorre para a mistura gasolina pura e álcool para os dois latossolos ensaiados.
- [5] É possível afirmar que o material menos argiloso (latossolo LV) apresenta maior velocidade de deslocamento e maior difusão para o benzeno quando comparado com o material mais argiloso (latossolo LE), considerando a mesma mistura contaminante e saturação.
- [6] Quando comparamos os D_{eff} do benzeno para gasolina pura com gasolina e álcool observamos que para gasolina pura sempre apresenta valores menores para ambas as saturações utilizadas nos estudos. Esta observação indica que a gasolina pura gera concentrações de benzeno em fase vapor que possuirão menor difusão do que a mistura da gasolina com álcool.
- [7] Os resultados obtidos para o coeficiente de difusão efetiva (D_{eff}), calculados no presente trabalho, apresentam-se em concordância com outros estudos da literatura.
- [8] O Ensaio para o Monitoramento Analítico de BTEX apresentaram limitações associadas a determinação da velocidade de difusão dos compostos benzeno, tolueno etilbenzeno e xilenos. A aquisição de amostras destes compostos foi feita continuamente a cada 24 horas ao longo de cinco dias de ensaio, sendo possível que se nas primeiras 12 horas de ensaio fossem adquiridas amostras a cada 15 minutos a velocidade de dos compôs avaliados poderia ser melhor aferida.

- [9] É possível que a ausência de concentrações de etilbenzeno e xilenos ao longo da coluna em h1, h2,h3 e CS durante os cinco dias de ensaios esteja associada a menores pressão de vapor (9,6 mmHg para etilbenzeno e 7,99 mmHg para xilenos). Para melhorar o entendimento destes compostos em ensaios para Monitoramento Analítico de BTEX, será necessário a ampliação do tempo de ensaio.

Sendo assim, é possível afirmar que a metodologia desenvolvida para o presente estudo pode ser aplicada em projetos acadêmicos e profissionais que necessitem avaliar o processo de difusão em meio não saturado e quantificar de coeficientes de difusão efetiva de vapores de compostos orgânicos voláteis em materiais com diferentes composição textural.

Recomendações para futuros estudos

- [1] Desenvolvimento de novos estudos utilizando a mesma metodologia para outros tipos de solo e considerando outros graus de saturação. Em particular entre a saturação natural e a capacidade de campo do solo ensaiado.
- [2] Desenvolvimento de novos estudos para avaliar o efeito mineralógico no processo de atenuação das concentrações de vapores de COV.
- [3] Desenvolvimento de novos estudos para avaliar o efeito da estrutura do solo no processo de atenuação das concentrações de vapores de COV.
- [4] Desenvolvimento de estudos de campo que possam servir de aferição para dos resultados do proesente trabalho.
- [5] Desenvolvimento de novos estudos utilizando outros compostos orgânicos voláteis como: tetracloroeteno (PCE), tricloroeteno (TCE), 1-1 e 1-2 dicloroeteno (DCE), cloreto de vinila, entre outros.
- [6] Desenvolvimento de novos estudos que possibilitem a aferição mais detalhada da velocidade de deslocamento dos COV ao longo da coluna de difusão.
- [7] Desenvolvimento de estudos que possibilitem a identificação semiquantitativa de compostos orgânicos voláteis específicos, medidos a partir da utilização dos sensores de medição desenvolvidos para este estudo.

8 BIBLIOGRAFIA

- Aachib, M., Aubertin, M., and Mbonimpa, M. 2002. Laboratory measurements and prediction equations for gas diffusion coefficient of unsaturated soils. In Proceedings of the 55th Canadian Geotechnical Conference — 3rd Joint International Association of Hydrogeologists – Canadian National Chapter – Canadian Geotechnical Society (IAH-CNC/CGS) Conference: Ground and Water: Theory to Practice, Niagara Falls, Ont., p. 163–172.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1991. NBR 7215 - Versão Corrigida:1997 Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. 2007. NBR 15495: Parte 1: Construção de Poços de Monitoramento.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. 2007. NBR 15495: Parte 2: Desenvolvimento de Poços de Monitoramento.
- ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1980. MB-30 NBR 6459: Solo – Determinação do Limite de Liquidez.
- ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1982. MB-31 NBR 7180: Solo – Determinação do Limite de Plasticidade.
- ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1984. MB-32 NBR 7181: Solo – Análise Granulométrica
- ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas. 1984. NBR-7182 – Ensaio de Compactação de Solos.
- Abriola, L. M., Pinder, G. F. (1985). A multiphase approach to the modeling of porous media contamination by organic compounds, 2, Numerical simulation, *Water Resour. Res.*, 21(1), 19-28, 1985.
- Acher, A. J., Boderie, P., & Yaron, B. 1989. Soil pollution by petroleum products, I. Multiphase migration of kerosene components in soil columns. *Journal of Contaminant Hydrology*, 4(4), 333-345.
- Aguiar Netto, A. O.; Nacif P. G. S.; J. O. Rezende. 1999. Avaliação Do Conceito de Capacidade de Campo Para Um Latossolo Amarelo Coeso do Estado da Bahia. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, 23:661-667.
- Ahuja, L.R.; Nielsen, D.R. 1990. Field soil - water relations. In: STEWART, B.A. & NIELSEN, D.R., eds. Irrigation of agricultural crops. Madison, *American Society of Agronomy*. p.143-189.
- Almeida, C.L.F.; Oliveira, J.B.; Prado, H. 1981. Levantamento pedológico semidetalhado do Estado de São Paulo: quadrícula de Brotas (SF-22-Z-B-III). Campinas: Instituto Agrônomo, 1981. Mapa, escala 1:100.000.
- Alzaydi, A. A.; Moore, C. A. 1978. Combined pressure and diffusional transition region flow of gases in porous media. *AIChE J.* 24:35-43.
- American Petroleum Institute - API. 2007. Light Non-Aqueous Phase Liquid Distribution and Recovery Model (LDRM), API Publication 4760.
- American Society for Testing and Material – ASTM. 1999. Standard Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products (Reid Method). Disponível em: <https://www.astm.org/Standards/D323.htm>.
- American Society for Testing and Material – ASTM. 2002. Standard Guide for Risk-Based Corrective Action Applied to Petroleum Release Sites: ASTM Designations E 1739-95.

- ANDRADE, C. L. T.; COELHO, E. F.; COUTO, L.; SILVA, E. L. 1998. Parâmetros de solo-água para a engenharia de irrigação e ambiental. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, 27. Poços de Caldas, MG. Manejo de irrigação. Lavras: UFLA/SBEA, 1998. cap. 1, p. 1-45.
- Andrade, R.S.; Stone, L.F. 2011. Estimativa da umidade na capacidade de campo em solos sob Cerrado. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* v.15, n.2, p.111-116.
- Assouline, S.; Or, D. 2014. The concept of field capacity revisited: Defining intrinsic static and dynamic criteria for soil internal drainage dynamics. *Water Resources Research*, 50, 4787-4802, doi: 10.1002/2014WR015475.
- ASTM D6836 – 02. Standard Test Methods for Determination of the Soil Water Characteristic Curve for Desorption Using a Hanging Column, Pressure Extractor, Chilled Mirror Hygrometer, and/or Centrifuge. E2, 2008.
- Baehr, A. L. 1987. Selective transport of hydrocarbons in the unsaturated zone due to aqueous and vapor phase partitioning, *Water Resour. Res.*, 23(10), 1926-1938, 1987.
- Baehr, A. L., Corapcioglu, M. Y. 1972. A compositional multiphase model for groundwater contamination by petroleum products, 2, Numerical solution, *Water Resour. Res.*, 23(1), 201-213, 1987. Bear, J., Dynamics of Fluids in Porous Media, Elsevier, New York, 1972.
- Bartelt-Hunt, S.L., Smith, J.A. 2002. Measurement of effective air diffusion coefficients for trichloroethene in undisturbed soil cores. *J. Contam. Hydrol.* 56, 193-208.
- Batterman, S.; Padmanabham, I., Milne, P. 1996. Effective gas-phase diffusion coefficients in soils at varying water content using a one-flow solvent-based technique. *Environ. Sci. Technol.* 30(3), p. 770-778.
- Bejan, A. 1984. Convection Heat Transfer, John Wiley and Sons, New York, 1984.
- Bennema, J.; Camargo, M.N. 1964. Segundo esboço parcial de classificação de solos brasileiros. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura, Divisão de Pedologia e Fertilidade do Solo. 17p.
- Berlin, M.; Vasudevan, M.; Suresh Kumar G.; Indumathi M Nambi. 2015. Numerical modelling on fate and transport of petroleum hydrocarbons in an unsaturated subsurface system for varying source scenario. *J. Earth Syst. Sci.* 124, No. 3, April 2015, pp. 655-674. Indian Academy of Sciences.
- Bognolla, I.A. 1996. Caracterização química, física e mineralógica de solos intermediários entre Latossolos Brunos e Latossolos Roxos. Viçosa, MG, UFV, 1996. 205p. (Tese M.S.).
- Bonder, B. H. 2008. Curvas de Retenção de um Solo Coluvionar de Campinas Obtidas mediante Técnicas de Laboratório e de Campo. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Campinas, SP.
- Braida, J. A.; Reichert J. M.; Reinert D. J.; Doleys Soares J. M.. 2007. Coesão e atrito interno associados aos teores de carbono orgânico e de água de um solo franco arenoso. *Ciência Rural*, Santa Maria, v.37, n.6, p.1646-1653, nov-dez.
- Brewer, R., Nagashima, J., Kelley, M., Heskett, M., & Rigby, M. 2013. Risk-based evaluation of total petroleum hydrocarbons in vapor intrusion studies. *International journal of environmental research and public health*. 10(6), 2441-2467.
- Brito, A. S.; Libardi, P. L.; Mota, J. C. A.; Moraes, S. O. 2011. Estimativa da capacidade de campo pela curva de retenção e pela densidade de fluxo da água. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, 35:1939-1948.

- Brooks, R. H., and Corey, A. T. 1964. Hydraulic Properties of Porous Media, Hydrology Papers, Colorado State University, Ft. Collins, CO, USA. pp. 1– 27.
- Brooks, R.H., Corey, A.T., 1966. Properties of porous media affecting fluid flow. J. Irrig. Drain. Div. 92 (IR2), 61– 88.
- Brunini, O.; Reichardt, K. & Grohmann, F. 1976. Determinação da água disponível em Latossolo Roxo em condições de campo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 15., Campinas. Anais. Campinas, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. p.82-86.
- Burri, J., Crockett, R., Hany, R., & Rentsch, D. 2004. Gasoline composition determined by ¹H NMR spectroscopy. *Fuel*, 83(2), 187-193.
- Camargo, M.N. 1982. Proposição preliminar de conceituação de latossolos ferríferos. In: EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Serviço nacional de Levantamento e Conservação do Solo - EMBRAPA - SNLCS. Conceituação sumária de algumas classes de solos recém reconhecidos nos levantamentos e estudos de correlação do SNLCS. Rio de Janeiro. p. 29-31.
- Camargo, M.N., Klant, E., Kauffman, J.H. (1987). Classificação de solos usada em levantamento pedológico no Brasil. *Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência de Solo*, 12(1): 11-33, 1987.
- Campbell, G. S. 1974. A simple method for determining unsaturated conductivity from moisture retention data. *Soil Sci.* 117(6), 311–314.
- Carvalho Filho, A.; Fraga, A.G.F.; Motta, P.E.; Oliveira, V.A. 1993. Guia de excursão de pedologia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 24, Goiânia, 1993. n.p.
- Castro Filho, G. B. 2007. Estudo do fluxo e transporte de gasolina pura e misturada com etanol em meios porosos não saturados. Dissertação (Mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil. Rio de Janeiro – RJ.
- Cecílio, R. A.; Martinez, M. A.; Pruski F. F.; Silva, D. D. 2013. Modelo Para Estimativa Da Infiltração De Água E Perfil De Umidade Do Solo. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, 37:411-421.
- CETESB. 2009. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB). Planilha de Calculo de Avaliação de Risco e Concentrações Máximas Aceitáveis. Disponível em: <http://areascontaminadas.cetesb.sp.gov.br/planilhas-para-avaliacao/>. Governo do Estado de São Paulo.
- CETESB. 2016. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB). Texto Explicativo: Relação de Áreas Contaminadas e Reabilitadas do Estado de São Paulo. Disponível em: <http://areascontaminadas.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/45/2013/11/Texto-explicativo.pdf>. Acesso em: 12 abr. 2017.
- CETESB. 2017. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB). DECISÃO DE DIRETORIA Nº 038/2017/C, de 07 fevereiro de 2017. São Paulo, SP.
- Chiaranda, H.S. 2006. Volatilização dos Compostos BTEX em Ambientes Subsuperficiais Contaminados com Gasolina e Etanol: Comparação entre Concentrações Medidas e Simuladas. Florianópolis: UFSC, 2006. 95 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFSC.
- Choi, J.W., Smith, J.A., 2005. Geoenvironmental factors affecting organic vapor advection and diffusion fluxes from the unsaturated zone to the atmosphere under natural conditions. *Environ. Eng. Sci.* vol. 22, n.1, p. 95–108.

- Choi, J.W., Tillman, F.D., Smith, J.A., 2002. Relative importance of gas phase diffusive and advective trichloroethene (TCE) fluxes in the unsaturated zone under natural conditions. *Environ. Sci. Technol.* vol. 36, n. 14, p. 3157–316.
- CORRÊA, J. C. Efeito de sistemas de cultivo na estabilidade de agregados de um Latossolo Vermelho-Amarelo em Querência, MT. *Pesq. agropec. bras.* vol.37 no.2 Brasília Feb. 2002.
- Costa, W. A.; Oliveira, C. A. S.; Kato, E. 2008. Modelos de ajuste e métodos para a determinação da curva de retenção de água de um latossolo vermelho-amarelo. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, 32:515-523.
- Cotel, S., Schäfer, G., Barthes, V., & Baussand, P. 2011. Effect of density-driven advection on trichloroethylene vapor diffusion in a porous medium. *Vadose Zone Journal*, 10(2), 565-581.
- Croney, D.; Coleman, J.D. 1960. Pore pressure and suction in soil. Conference on Pore Pressure and Suction in Soils. London, Proceedings. p. 31-37.
- Cruciani, D.E. (1983). A drenagem na agricultura. São Paulo, *Nobel*, p.128-141.
- Cunha, L. P. 2006. Avaliação do Regime Estacionário em Experimentos de fluxo de água em colunas de solo saturado. Dissertação de Mestrado. Escola Superior Luiz de Queiroz (ESALQ/USP). Piracicaba – SP.
- Currie, J. A. 1970. Movement of gases in soil respiration, in Sorption and Transport Processes in Soils, *SCI Monogr.*, 37, 152– 171.
- Davis, G. B.; Rayner J. L.; Trefry M. G.; Fisher S. J.; Patterson, B. M.. 2005. Measurement and Modeling of Temporal Variations in Hydrocarbon Vapor Behavior in a Layered Soil Profile. *Vadose Zone Journal* 4:225–239. Soil Science Society of America. 677 S. Segoe Rd., Madison, WI 53711 USA.
- Diene, A. A.. 2010 . Tese de Doutorado. Estudo de fluxo gasoso de compostos da gasoline através de solos coesivos e não coesivos. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.
- Doble, P.; Sandercock, M.; Du Pasquier, E.; Petocz, P.; Roux, C.; Dawson, M. 2003. Classification of premium and regular gasoline by gas chromatography/mass spectrometry, principal component analysis and artificial neural networks. *Forensic Science International*, 132, 26-39.
- DURNER, W. Hydraulic conductivity estimation for soils with heterogeneous pore structure, *Water Resour. Res.*, 30, 211–223, 1994.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). O Novo Mapa de Solos do Brasil – Legenda Atualizada. Escala 1:5.000.000. Embrapa, Rio de Janeiro, RJ. Dezembro de 2011.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS), 5ª edição. Embrapa, Distrito Federal, DF. 2018.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA/EPAMIG). 1982. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA DE MINAS GERAIS - Departamento de Recursos Naturais Renováveis. Levantamento de reconhecimento de média intensidade dos solos e avaliação da aptidão agrícola das terras do Triângulo Mineiro. Rio de Janeiro, EMBRAPA-SNLCS/EPAMIG – DRNR. 526p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Critérios para distinção de classes de solos e de fases de unidade de mapeamento, normas em uso pelo SNLCS. Rio de Janeiro, EMBRAPA-SNLCS, 1988. 67p.

- Falta, R.W.; Javandel I.; K. Pruess; Witherspoon, P.A. 1989. Density driven flow of gas in the unsaturated zone due to the evaporation of volatile organic compounds. *Water Resour. Res.* 25:2159–2169.
- Faraday. Soc., 57, 1200– 1207, 1961.
- Fernandes, B.; Sykes, D.J. 1968. Capacidade de campo e a retenção de água em três solos de Minas Gerais. *R. Ceres*, 15:1-37, 1968.
- Fetter, C. W. 1993. Applied hydrogeology. 3rd ed. New Jersey: Prentice-Hall.
- Fetter, C. W. 1999. Contaminant hydrogeology. 2nd ed. New Jersey: Prentice-Hall.
- Figaro (2019). TECHNICAL INFORMATION FOR TGS2620. Disponível em: http://www.produktinfo.conrad.com/datenblaetter/1200000-1299999/001273387-da-01-en-GASSENSOR_TGS_2620_FIGARO.pdf.
- Fine, P., Graber, E. R., & Yaron, B. 1997. Soil interactions with petroleum hydrocarbons: abiotic processes. *Soil Technology*, 10(2), 133-153.
- Fischer, M.L., A.J. Bentley, K.A. Dunkin, A.T. Hodgson, W.W. Nazaroff, R.G. Sextro, and J.M. Daisey. 1996. Factors affecting indoor air concentrations of volatile organic compounds at a site of sub surface gasoline contamination. *Environ. Sci. Technol.* 30:2948–2957.
- Fonseca, O.O.M. 1986. Dissertação de Mestrado. Caracterização e classificação de solos latossólicos e podzólicos desenvolvidos nos sedimentos de terciário no litoral brasileiro. Itaguaí, RJ, UFRRJ. 1986. 185p.
- França, G. V.; Demattê, J. A. M. 1993. Levantamento de solos e interpretação fotográficos padrões desenvolvidos em solos originados do arenito de Bauru. *Sci. Agric. Piracicaba*, 50(1), 77-86.
- Fredlund, D. G., and Morgenstern, N. R. 1977. Stress state variables for unsaturated soils. *Journal of Geotechnical Engineering Division*, ASCE, Vol. 103, No. GT5, pp. 447–466.
- Fredlund, D.G. & Xing, A. (1994) Equations for the soilwater characteristic curve. *Canadian Geotechnical Journal*, v. 31, p. 521-532.
- Fredlund, D.G., Rahardjo, H., 1993. *Soil Mechanics for Unsaturated Soils*. Wiley, New York.
- FREITAS, P. L. de; POLIDORO, J. C.; SANTOS, H. G. dos; PRADO, R. B.; CALDERANO, S. B.; GREGORIS, G.; MANZATTO, C. V.; DOWICH, I.; BERNARDI, A. C. de C. Identificação e caracterização físico-química de latossolos de textura arenosa e média da região oeste da Bahia. *Cadernos de Geociências*, Salvador, v. 11, n. 1-2, p. 82-92, nov. 2014.
- Fuentes, H. R.; W. L. Polzer; J. L. Smith. 1991. Laboratory measurements of diffusion coefficients for trichloroethylene and orthoxylene in undisturbed turf, *J. Environ. Qual.*, 20, 215– 221, 1991.
- Fundação Estadual de Meio Ambiente do Estado de Minas Gerais (FEAM). 2016. (<http://www.feam.br/declaracoes-ambientais/gestao-de-areas-contaminadas>).
- Gomes, P. C., Fontes, M. P. F., Da Costa, L. M., & Mendonça, E. D. S. Extração fracionada de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 21(4), 543-551. 1997.
- Gonçalves, M. C. P. B.. 1994. Características hidrodinâmicas dos solos: sua determinação e funções de pedo-transferência. Lisboa, Portugal. 193p. Tese de Doutorado. Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior de Agronomia.
- Harper, C., & Liccione, J. J. 1995. Toxicological profile for gasoline. Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/index.asp>. Acesso em 03 de agosto de 2017.

- Hassanizadeh, S. M. 1986. Derivation of basic equations of mass transport in porous media, Part 2. Generalized Darcy's and Fick's laws. *Advanced Water Resources*, 1986, V.9.
- Hers, I.; Atwater J.; Li L.; Zapf-Gilje R. 2000. Evaluation of vadose zone biodegradation of BTX vapours. *J. Contam. Hydrol.* 46:233–264.
- Hilf, J. W. 1956. An investigation of pore-water pressure in compacted cohesive soils, PhD Thesis, Technical Memorandum. No. 654, U.S. Department of the Interior, Bureau of Reclamation, Design and Construction Division, Denver, CO.
- Hillel, D. (1980a). Applications of soil physics. New York, Academic Press, caps. 2 e 6.
- Hillel, D. (1980b). Fundamentals of soil physics. New York, Academic Press, cap. 11.
- Hillel, D. (1980c). Introduction to soil physics. New York, Academic Press, caps. 2, 4, 8, 12 e 13.
- Homaee M, Bybordi M. Quantitative assessment of LNAPL retention in soil porous media. *Soil Sediment Contam.* 2014;23:801–819.
- IARC. (1999). IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans: Re-evaluation of Some Organic Chemicals, Hydrazine and Hydrogen Peroxides, V.71. Lyon.
- IDEM (Indiana Department of Environmental Management). 2012. Remediation Closure Guide. Indiana Department of Environmental Management, Office of Land Quality. Disponível em: <http://www.in.gov/idem/cleanups/2329.htm>.
- IGNATIUS, Scandar Gasperazzo; PINTO, Carlos de Sousa. Fluxo unidirecional de gás através de um solo compactado: determinação laboratorial dos parâmetros. 1999. Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.
- Instituto Agrônomo de Campinas (IAC). 2017. Latossolos. Disponível em <http://www.iac.sp.gov.br/solosp/>. Acesso em 05 de Outubro de 2017.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Manual Técnico de Pedologia – 3ª Edição. Rio de Janeiro, RJ. 2015.
- Instituto Estadual de meio Ambiente do Estado do Rio de Janeiro (INEA). 2016. Cadastro de Áreas Contaminadas do Estado do Rio de Janeiro. (200.20.53.3:8081/PortalPortal/MegaDropDown/Institucional/IneaparaVoce/Cadastro deAreasContaminadas).
- Ionescu, R.; Vancu, A. "Factors influencing the electric conductance of SnO₂ gas sensors", *Semiconductor Conference*, vol. 2, pp.489 -495, 1996.
- ITRC. 2007. Interstate Technology & Regulatory Council. Technical and Regulatory Guidance. Vapor Intrusion Pathway: A Practical Guideline. V.1. Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council, Vapor Intrusion Team. www.itrcweb.org.
- ITRC. 2009. Interstate Technology & Regulatory Council. Evaluating LNAPL Remedial Technologies for Achieving Project Goals. Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council, LNAPL Team. www.itrcweb.org.
- ITRC. 2014. Petroleum Vapor Intrusion. Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council, PVI Team. Disponível em: <http://www.itrcweb.org/PetroleumVI-Guidance/>.
- Jacomine, P.K.T. 1996. Solos sob caatingas - características e uso agrícola. In: Alvarez, V.H.V.; Fontes, L.E.F.; Fontes, M.P.F. eds. Os solos nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado. Viçosa, SBCS/UFV, p. 95-112.
- Johnson, P. C., and Ettinger, R. A. 1991. Heuristic model for predicting the intrusion rate of contaminant vapors into buildings. *Environmental Science & Technology*, 25(8), 1445-1452.

- Johnson, R. L.; Perrott, M. 1991. Gasoline vapor transport through a high water content soil. *J. Contam. Hydrol.* 8:317–334.
- Jury, W. A., Spencer, W. F., Farmer, W. J. 1985. Behavior assessment model for trace organics in soil, I, Model description, *J. Environ. Qual.*, 12(4), 558-563, 1985.
- Jury, W. A.; Spencer, W. F.; Farmer, W. J. 1983. Behavior assessment model for trace organics in soil: I. Model description, *Journal of Environmental Quality* 12: 558–564.
- Kamon, M., Endo, K., & Katsumi, T. 2003. Measuring the k–S–p relations on DNAPLs migration. *Engineering geology*, 70(3), 351-363.
- Kartha, S. A.; Srivastava, R. 2007. Effect of immobile water content on contaminant transport in unsaturated zone. *Journal of Hydro-environment Research*, (2008) 206-215.
- Kellog, C.E. 1949. Preliminary suggestions for the classification and nomenclature of great soil groups in tropical and equatorial regions. *Common. Bur. Soil Sci. Tech. Comm.*, 46: 76-85.
- Ker, J. C. 1995. Mineralogia, sorção e desorção de fosfato, magnetização e elementos traços de Latossolos do Brasil. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Viçosa, MG, p. 181.
- Ker, J. C. 1997. Latossolos do Brasil: Uma revisão. *GEONOMOS*, 5(1):17-40.
- Ker, J.C.; RESENDE, M.. 1990. Caracterização química e mineralógica de solos brunos subtropicais do Brasil. *R. bras. Ci. Solo*, 14:215- 225.
- Ker, J.C.; Schaefer, C.E. 1995. Roteiro da excursão pedológica Viçosa-Sete Lagoas. Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 25. Viçosa, SBCS/DPS - UFV/EMBRAPA - Centro Nacional de Pesquisas de Solos. Viçosa. 47p.
- Kim H.; Annable, M.; Rao P. S. C. 2001. Gaseous Transport of Volatile Organic Chemicals in Unsaturated Porous Media: Effect of Water-Partitioning and Air–Water Interfacial Adsorption. *Environmental Science and Technology* 35(22):4457-62 · December 2001.
- King, L.C. 1956. A geomorfologia do Brasil Oriental. *Revista Brasileira de Geologia*, 18147-265.
- Kunze, R. J.; Nielsen, D. R. 1982. Finite-difference solutions of the infiltration equation. *Soil Science*, v.134, p.81-8.
- Kurland, T.; Faro, S. N.; Siedler, H.. 1960. “Minamata Disease”. The Outbreak of a Neurologic Disorder in Minamata, Japan, and its Relationship to the Ingestion of Seafood contaminated by Mercuric Compounds. *World Neurology*, 1960, Nov Vol. 1 No. 5 pp. 370-95.
- Lahvis, M. A.; Baehr A. L.; Baker R. J. 1999. Quantification of aerobic biodegradation and volatilization rates of gasoline hydrocarbons near the water table under natural attenuation conditions. *Journal of Contaminant Hydrology*, 19: 47-67.
- Lahvis, M.A.; Baehr, A.L. 1996. Estimation of rates of aerobic hydrocarbon biodegradation by simulation of gas transport in the unsaturated zone. *Water Resour. Res.* 32:2231–2249.
- Lemos, A. F.; Rodrigues, C.; Buosi, D.; Tavares, D.; Navega, D.; Carneiro, F. F.; Alonzo, H.; Netto, G. F.; Bueno, P. C. 2009. Populações potencialmente expostas no Brasil: uma avaliação do Sistema de Informação de Vigilância em Saúde de Populações Expostas a Áreas contaminadas – SISOLO. Brasília: Secretaria de Vigilância em Saúde. Disponível em: <http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/congresso_epidemiologia.pdf>. Acesso em: 7 out. 2016.

- Lepsche, I.F.; Valadares, M.A.S. 1976. Levantamento Pedológico Detalhado Da Estação Experimental De Pindorama, (SP). Revista científica do Instituto Agrônomo do Estado de São Paulo, v.35, n.2.
- LIMA, C. B. Desenvolvimento da Mamoeira, Cultivada em vasos, sob diferentes Níveis de Salinidade da Água em Latossolo Vermelho-Amarelo Eutrófico. Revista Caatinga, v. 21, n. 5, 2008.
- LIMA, V.C.; LIMA, M.R.; MELO, V.F. Classificação brasileira de solos. In: LIMA, V.C.; LIMA, M.R.; MELO, V.F. (Eds.). O solo no meio ambiente: abordagem para professores do ensino fundamental e médio e alunos do ensino médio. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, 2007. p. 77-88.
- Liu, Y.; Kuang, X.; Jiaoa, J.J.; Li, J. 2015. Numerical study of variable-density flow and transport in unsaturated-saturated porous media. *Journal of Contaminant Hydrology* 182 (2015) 117–130.
- LU, N; LIKOS, W.J. Unsaturated Soil Mechanics. 2004. New Jersey, USA, John Wiley & Sons. 556p.
- Mackay, D., & Yeun, A. T. 1983. Mass transfer coefficient correlations for volatilization of organic solutes from water. *Environmental Science & Technology*, 17(4), 211-217.
- Marinho, F. A. M. 2005. Unsaturated soils, theoretical, experimental and applied. Thesis of Free Teaching, Polytechnic School, University of São Paulo.
- MARINHO, F. A. M. Medição de sucção com o método do papel de filtro. Anais... X COBRAMSEF, v. 2, p. 515- 522, 1994.
- Marinho, F. A. M., and Stuermer, M. M. 1999. The influence of the compaction energy on the SWCC of a residual soil. Proc. Advances in Unsaturated Geotechnics, ASCE, Reston, VA, 125–141.
- Marrin, D. L.; Kerfoot, H. B. 1988. Soil-gas surveying techniques. *Environ. Sci. Technol.*, 22, 740– 745.
- Mason, E. A. and A. P. Malinauskas, Gas Transport in Porous Media: The Dusty-Gas Model, Elsevier Sci., New York, 1983.
- Massmann J., Ferrier D. F. 1992. Effects of atmospheric pressure on gas transport in the vadose zone. *Water Resources Res.* Vol. 28, p. 777–791.
- Massmann, J. W. 1989. Applying groundwater flow models in vapor extraction system design. *Journal of Environmental Engineering*, 115(1), 129-149.
- Maximiano, A. M. S. 2001. Determinação de níveis aceitáveis no ambiente para hidrocarbonetos utilizando o procedimento de ações corretivas baseadas no risco (RBCA). Aplicação para a cidade de São Paulo. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
- Maximiano, A. M. S.; Teixeira, C. E.; Moraes, S. L. 2013. Guia de elaboração de planos de intervenção: para o gerenciamento de áreas contaminadas. Primeira Edição. São Paulo: IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo : BNDES, 2013. Publicação IPT 4372. ISBN 978-85-09-00176-6.
- Mendoza, C. A., Frind, E. O. (1990a). Advective-dispersive transport of dense organic vapors in the unsaturated zone, 1. model development, *Water Resour. Res.* Vol. 26, n.3, p. 379–387.
- Mendoza, C. A., Frind, E. O. (1990b). Advective-dispersive transport of dense organic vapours in the unsaturated zone, 2. Sensitivity analysis. *Water Resour. Res.*, vol.26, n.3. p.388-398.
- Millington, R. J. 1959. Gas diffusion in porous media. *Science*, Vol. 130, pp. 100–102.
- Millington, R. J., and J. P. Quirk, Permeability of porous solids, Trans.

- Nouri, M., Homaei, M., & Bybordi, M. 2014. Quantitative assessment of LNAPL retention in soil porous media. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 23(8), 801-819.
- Oliveira, J. B.; Camargo, M.N.; Rossi, M. & Calderano Filho, B. 1999. Mapa pedológico do Estado de São Paulo: legenda expandida. Campinas, Instituto Agrônomo/EMBRAPA Solos. Campinas. p. 64. Inclui mapas.
- Oliveira, J. D., Rossi, M. N., & M Calderano Filho, B. (1999). Mapa pedológico do Estado de São Paulo: legenda expandida (No. 631.498161 M297). Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Campinas, SP (Brasil). Centro Nacional de Pesquisa de Solos Instituto Agrônomo, Campinas, SP (Brasil).
- Ostendorf, D.W.; Kampbell, D.H. 1991. Biodegradation of hydrocarbon vapors in the unsaturated zone. *Water Resource. Res.* 27: 453–462.
- Paullo Muñoz, L. F. (2010). Análise Dinâmica de Vigas Apoiadas em Fundação Elástica sob a Ação de Cargas Móveis. Tese (Mestrado). Rio de Janeiro: Departamento de Engenharia civil - PUC-Rio.
- Pereira, E. A.; Sousa, A. P.; Campos, S. 2002. Mapeamento do uso do solo nas sub-bacias dos córregos São José e Água do Ventura, Bauru (SP). *Irriga*, 7(3).
- Pinho, R. E. da C.; Jarbas H. 2014. Avaliação do modelo HYDRUS-1D na simulação do transporte de água e potássio em colunas preenchidas com solos tropicais. *Eng. Agríc.* vol.34, n.5, p. 899-911.
- Pruess, K.; Wang, J. S. Y. 1987. Numerical modeling of isothermal and non-isothermal flow in unsaturated fractured rock—a review. In: Evans, D. D.; Nicholson, T. J. (Eds.), *Flow and Transport through Unsaturated Fractured Rock, Geophysics Monograph*, AGU: Washington, DC, 42, 11–22.
- Quintero, L. C. N. 2009. Fracionamento e análise de asfaltenos extraídos de petróleos brasileiros (Doctoral dissertation, Tese (Doutorado em ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 15-35).
- Ramos, F. T., Nunes, M. C. M., Campos, D. T. D. S., Ramos, D. T., & Maia, J. C. D. S. Atributos físicos e microbiológicos de um latossolo vermelho-amarelo distrófico típico sob cerrado nativo e monocultivo de soja. *Revista Brasileira de Agroecologia*, 6(2), 79-91. 2011.
- Ré-Poppi, N., Almeida, F. F. P., Cardoso, C. A. L., Raposo, J. L., Viana, L. H., Silva, T. Q., Souza, J. L. C., Ferreira, V. S. 2009. Screening analysis of type C Brazilian gasoline by gas chromatography–Flame ionization detector. *Fuel*, 88(3), 418-423.
- Reichardt, K. 1985. Processos de transferência no sistema solo-planta-atmosfera. Campinas: Fundação Cargill, 1985. 445p.
- Reichardt, K. 1988. Capacidade de Campo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 12, n. 3, p. 211-216, set.-dez. 1988.
- Reichardt, K.; Timm, L.C., 2004. Solo, Planta e atmosfera: conceitos, processos e aplicações. Barueri. 478p.
- Reinecke, S.A., Sleep, B.E. 2002. Knudsen diffusion, gas permeability, and water content in an unconsolidated porous medium. *Water Resources Research*, 38, 1280.
- Roberts, R. C. (1963). Molecular Diffusion of Gases. American Institute of Physics Handbook, p. 235.
- Rodrigues, T.E. 1996. Solos da Amazônia. In: Alvarez, V. H. V.; Fontes, L. E. F.; Fontes, M. P. F. eds. Os solos nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado. Viçosa, SBCS/UFV. p. 16-60.
- Roggemans, S., C.L. Bruce, and P.C. Johnson. 2002. Vadose Zone Natural Attenuation of Hydrocarbon Vapors: An Empirical Assessment of Soil Gas Vertical Profile Data.

- API Technical Bulletin* No. 15. American Petroleum Institute, Washington, DC. Available at <http://api-ep.api.org/environment>.
- Rossato, L. 2001. Estimativa da capacidade de armazenamento de água no solo do Brasil / L. Rossato. – São José dos Campos: INPE. 145p. – (INPE-8915-TDI/809).
- Rowe, R.K.; Booker, J.R.; Fraser, M.J. 1994. POLLUTEv6 and POLLUTE-GUI user's guide. GAEA Environmental Engineering Ltd., London, Ontario.
- Ruiz, H.A.; Ferreira, G. B. e Pereira, J. B. M. 2003. Estimativa da capacidade de campo de Latossolos e Neossolos Quartzarênicos pela determinação do equivalente de umidade. *R. Bras. Ci. Solo*, v. 27, pp. 389-393.
- Santos, A. R. 1993. Caracterização mineralógica e avaliação da reserva mineral de alguns nutrientes, em solos sob eucalipto, da região do Vale do Rio Doce. Viçosa, UFV, 1993. 97p. (Tese M.S.).
- Secretaria de Estado do Meio Ambiente, São Paulo (SEMASP). 2017. RESOLUÇÃO SMA Nº 10, Dispõe sobre a definição das atividades potencialmente geradoras de áreas contaminadas. São Paulo – SP.
- Shonnard, D. R., R. L. Bell, et al. 1993. Effects of nonlinear sorption on the diffusion of benzene and dichloromethane from two air-dry soils. *Environmental Science & Technology* 27(3): 457-466.
- Silva, C. C. 2012. Mapeamento digital de classes de solo: Aplicação de metodologia na folha Botucatu (SF-22-Z-B-IV-3) e validação de campo. Tese (mestrado). Campinas: Instituto Agrônomo.
- Sleep, B. E. Sykes, J. F. 1989. Modeling the transport of volatile organics in variably saturated media. *Water Resources Research*, 25, p. 892.
- Smith, J. A.; Tisdale, A. K.; Cho, J. H. 1996. Quantifications of natural Vapor Fluxes of Trichloroethylene in the Unsaturated Zone at the Picatinny Arsenal, New Jersey. *Environmental Science and Technology*. 30: 2243-2250.
- Sombroek, W.G. 1966. Amazon soils. Wageningen, Center for Agricultural Publications and Documentation. 292p. *Agricultural Research Reports*, 672.
- Soto, M. A. Vilar, O. M. 2004. Fractal geometry in the determination of the water retention curve in the soil. V Brazilian Symposium on Unsaturated Soils.
- Soto, M. A., & CHANG, H. K. (2015). Behavior of LNAPL in soils with multimodal pore-size distribution.
- Soto, M. A., & Kiang, C. H. (2013). Permeabilidade relativa em zona vadosa com porosidade bimodal: um estudo em solos brasileiros. *Águas Subterrâneas*, 27(2).
- Speight, J. G. 2006. The chemistry and technology of petroleum. CRC press.
- Stauffer, P.H; Vrugt, J.A.; Turin, J. H.; Gable, C.W.; Soll, W.E. 2009. Untangling Diffusion from Advective on in Unsaturated Porous Media: Experimental Data, Modeling, and Parameter Uncertainty. *Vadose Zone Journal* · May 2009, 8:510–522.
- Stone, H. L., Brian, P.L.T. 1963. Numerical solution of convective transport problems. *J. AIChE* 9, 681–688.
- Sun, N. Z. 1996. *Mathematical Modeling of Groundwater Pollution*. Springer-Verlag New York Inc., New York, EUA.
- Thibodeaux, L. J.; Mackay, D. 2011. Handbook of Chemical Mass Transport in the Environment. Taylor & Francis Group, LCC. United States of America. International Standard Book Number: 978-1-4200-4755-4.
- Thorstenson, D. C., Pollock, D. W. 1989. Gas transport in unsaturated zones: Multicomponent systems and the adequacy of Fick's laws. *Water Resour. Res.* 25, 477–507.
- U. S. Environmental Protection Agency (U. S. EPA). 2004. Site Characterization Technologies for DNAPL Investigations. Disponível em:

- <https://www.epa.gov/remedytech/site-characterization-technologies-dnapl-investigations>. Acesso em 18 de agosto de 2017.
- U. S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA). 1995. Light Non-Aqueous Phase Liquids. Disponível em: https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?dirEntryId=126070. Acesso em 18 de agosto de 2017.
- U. S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA). 2004. User's guide for evaluating subsurface vapor intrusion into buildings. Office of emergency and remedial response, Washington, D.C.
- U. S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA). 2014. Vapor Intrusion From Entrapped NAPL Sources and Groundwater Plumes: Process Understanding and Improved Modeling Tools for Pathway Assessment. SERDP Project ER-1687.
- U. S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA). 2015. Gasoline Reid Vapor Pressure. Disponível em: <https://www.epa.gov/gasoline-standards/gasoline-reid-vapor-pressure#table>. Acesso em 03 de agosto de 2017.
- U. S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA). 2017. Regional Screening Levels (RSLs). Disponível em: <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls>. Acesso em 10 de agosto de 2017.
- Van Genuchten, M. Th., F. J. Leij, and S. R. Yates. 1991. The RETC Code for Quantifying the Hydraulic Functions of Unsaturated Soils, Version 1.0. EPA Report 600/2-91/065, U.S. Salinity Laboratory, USDA, ARS, Riverside, California.
- van Genuchten, M.T., 1980. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44, 892– 898.
- Vianna, N. J; Polan, A. K. 1984. Incidence of low birth weight among Love Canal residents. *Science* 7 December 1984: 226 (4679), 1217-1219.
- Vieira, A. M. 1999. Variação Sazonal da Sucção em um Talude de Solo Residual de Gnaiss. Dissertação de mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- Wanderley, R.M. 2000. Modelo Advectivo-Dispersivo de Transporte de Solutos em Solo Não-Saturado Utilizando os Métodos das Características e dos Elementos Finitos. Dissertação de Mestrado, Publicação MTARH.DM-021A/2000, Departamento de Engenharia Civil, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 126 p.
- Wang, G.; Reckhorn, S. B. F.; Grathwohl, P. 2003. Volatile Organic Compounds Volatilization from Multicomponent Organic Liquids and Diffusion in Unsaturated Porous Media. *Vadose Zone Journal* 2:692–701.
- Weaver, J., S. A. Skaggs, D.L. Spidle, G. C. Stone. 2009. Composition and Behavior of Fuel Ethanol. Ecosystems Research Division.
- Zapata Coacalla, Tania. 2012. Estimativa de propriedades hidráulicas de solos a partir do ensaio de ascensão capilar. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação e Área de Concentração em Geotecnia - Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.

ANEXO 1

Ensaio para Caracterização Geotécnica dos Latossolos Estudados

Determinação de Índice de Vazios Máximos e Mínimos

Os índices de vazios máximo e mínimo foram obtidos em laboratório por meio da aplicação da ABNT NBR12004: Solo - Determinação do índice de vazios máximo de solos não coesivos e NBR12051: Solo - Determinação do índice de vazios mínimos de solos não-coesivos, respectivamente. A Tabela 1 apresenta os dados brutos do ensaio para determinação de espaços vazios da areia normal brasileira.

TABELA 1 - Dados brutos do ensaio para determinação de índice de vazios da Areia Normal IPT.

e max	Volume (ml)	Tempo (s)	Altura Piezômetros (cm)
	300	38,7	47,4
	300	38,8	98,2
	300	38,8	153,6
e min	Volume (ml)	Tempo (s)	Altura Piezômetros (cm)
	210	45,7	62,3
	210	45,6	109,8
	210	45,6	146,8

Os resultados dos ensaios para determinação de índices de vazios na amostra de Areia Normal IPT apresentam $e_{máx}$ de 1,04, $e_{mín}$ de 0,82, com índice de vazios natural e de 0,897 o qual foi calculado considerando que a densidade relativa (d_R) seria 65%. Abaixo é apresentada a equação para obtenção do e .

$$d_R = \frac{e_{máx} - e}{e_{máx} - e_{mín}}$$

Aplicando a formula acima obteve-se o índice de vazios para a areia normal brasileira de $e = 0,897$.

Análise granulométrica

O ensaio de granulometria é o processo utilizado para determinar a distribuição granulométrica do solo, ou seja, a porcentagem em peso que cada faixa de tamanho de grãos, previamente determinada, representa na massa seca total do solo ensaiado. Este ensaio foi realizado com base no descrito em ABNT NBR-7181 – Análise Granulométrica de Solos para o Latossolo Vermelho-Escuro (LE) e Latossolo Vermelho-Amarelo (LV).

Este ensaio é dividido na análise granulométrica por peneiramento e análise granulométrica por sedimentação, de acordo com o tipo de solo e as finalidades do ensaio. A sequência de bancada dos ensaios de granulometria procedeu da seguinte forma: peneiramento do Latossolo; destorroamento; colocação da amostra no copo de dispersão, submetida à ação do aparelho dispersor (análise granulométrica); realocação do corpo de prova na proveta com água destilada e densímetro mergulhado para análise de densidade.

É importante destacar que o perfil granulométrico obtido nos ensaios de granulometria para os dois tipos de latossolos avaliados, estão alinhados com o descrito para este tipo de solo por Oliveira et al. (1999) e Ker (1997).

Tabela 2 – Valores brutos do ensaio de granulometria por peneiramento para o Latossolo Vermelho-escuro

GRANULOMETRIA										
INTERESSADO: Alexandre					LOCAL:					
ORDEM N° 1		Amostra: LE		PROFUNDIDADE (m): 0				DATA: 16/12/2017		
DETERMINAÇÃO DE UMIDADE					PENEIRAMENTO GROSSO (peso em gramas)					
CÁPSULA	N°	188	22	A) AMOSTRA TOTAL ÚMIDA:				415.63		
Ph + T	g	53.26	54.06	B) SOLO SECO RETIDO # 10:				0.50		
Ps + T	g	52.81	53.55	C) SOLO ÚMIDO PASSADO # 10 (a - b):				415.13		
ÁGUA	g	0.45	0.51	D) SOLO SECO. PEN. # 10 (A-B) / (1+h):				407.78		
TARA	g	28.80	24.11	E) AMOSTRA TOTAL SECA (b+d):				408.28		
					PEN. FINO E SEDIMENTAÇÃO (peso em gramas)					
P. SECO	g	24.01	29.44							
UMIDADE	%	1.87	1.73	PESO DA AMOSTRA ÚMIDA: cps 219				58.51		
h MÉDIA	%	1.80		PESO DA AMOSTRA SECA:				57.47		
DENSIDADE DOS GRÃOS										
PICNÔMETRO 12		TEMP. ° C: 27.0		PICNÔMETRO 6		TEMP. ° C: 26.8				
SOLO ÚMIDO cps 152		g 45.09		SOLO ÚMIDO cps 115		g 50.62				
(A) SOLO SECO		g 44.29		(A) SOLO SECO		g 49.72				
(B) PICNÔMETRO + ÁGUA		g 1345.65		(B) PICNÔMETRO + ÁGUA		g 1282.30				
(A) + (B)		g 1389.94		(A) + (B)		g 1332.02				
(C) PICNÔMETRO + ÁGUA + SOLO		g 1374.85		(C) PICNÔMETRO + ÁGUA + SOLO		g 1315.12				
(A) + (B) - (C)		g 15.09		(A) + (B) - (C)		g 16.90				
DENSIDADE DOS GRÃOS (g/cm³)			2.935		DENSIDADE DOS GRÃOS (g/cm³)			2.942		
PENEIRAMENTO GROSSO					44		PENEIRAMENTO FINO 82			
PENEIRA N°	DIÂMETROS ϕ (mm)	PESO DA AMOSTRA SECA		% < ϕ	D f (mm)	PESO DA AMOSTRA SECA		% < ϕ PARCIAL	% < ϕ	
		RETIDO	PASSADO			RETIDO	PASSADO			
	50	0.00	408.28	100						
	38	0.00	408.28	100	1.20	0.17	57.30	99.70	99.58	
	25	0.00	408.28	100	0.60	0.72	56.75	98.75	98.63	
	19	0.00	408.28	100	0.42	1.81	55.66	96.85	96.73	
	9.5	0.00	408.28	100	0.30	2.52	54.95	95.62	95.50	
4	4.8	0.00	408.28	100	0.15	7.98	49.49	86.12	86.01	
10	2	0.50	407.78	99.88	0.075	12.64	44.83	78.00	77.91	

Tabela 3 – Valores brutos para o ensaio de granulometria por sedimentação para o Latossolo Vermelho-escuro

SEDIMENTAÇÃO											
TEMP. °C	INTERVALO DE TEMPO	HORA	LEITURA	ALTURA DE QUEDA	CORREÇÃO (ΔL)	L. CORRIGIDA (Lc)	Y _a	DIAMETRO DOS GRÃOS φ (mm)	Q % < φ	viscosidade	tempo (s)
27.0	30 segs.	09:05	34.00	8.70	8.20	25.80	0.9965	0.0484	67.84	0.00000872	30
27.0	1 min.	09:06	33.20	8.86	8.20	25.00	0.9965	0.0345	65.74	0.00000872	60
27.0	2	09:07	29.00	10.00	8.20	20.80	0.9965	0.0260	54.70	0.00000872	120
26.5	4	09:09	32.50	7.95	8.20	24.30	0.9967	0.0165	63.91	0.00000882	240
26.1	8	09:13	31.80	8.16	8.20	23.60	0.9968	0.0119	62.07	0.00000892	480
26.5	15	09:20	29.50	8.75	8.20	21.30	0.9967	0.0089	56.02	0.00000882	900
26.5	30	09:35	28.20	9.14	8.20	20.00	0.9967	0.0064	52.60	0.00000882	1800
26.4	1 hora	10:05	27.00	9.40	7.20	19.80	0.9967	0.0046	52.07	0.00000892	3600
26.8	2	11:05	27.40	9.32	7.20	20.20	0.9966	0.0033	53.12	0.00000882	7200
26.1	4	13:05	26.00	9.70	7.30	18.70	0.9968	0.0024	49.18	0.00000892	14400
26.0	8	17:05	25.20	9.86	7.40	17.80	0.9968	0.0017	46.81	0.00000892	28800
25.0	24	09:05	23.80	10.26	7.40	16.40	0.9971	0.0010	43.14	0.00000913	86400
DENSIMETRO Nº 78479		COR. DO MENISCO		DENSIDADE DOS GRÃOS (δ) = 2.938		% DE MAT. PASSADO # 10 (a) = 99.88		$Q = \frac{\delta}{\delta - \gamma_a} \cdot \frac{a}{P_s} \cdot L_c$			

Tabela 4 – Valores brutos do ensaio de granulometria por peneiramento para o Latossolo Vermelho-amarelo

GRANULOMETRIA									
INTERESSADO: Alexandre					LOCAL:				
ORDEM Nº 1		Amostra: LA		PROFUNDIDADE (m): 0				DATA: 16/12/2017	
DETERMINAÇÃO DE UMIDADE					PENEIRAMENTO GROSSO (peso em gramas)				
CÁPSULA	Nº	34	168	A) AMOSTRA TOTAL ÚMIDA:				492.81	
Ph + T	g	50.25	62.96	B) SOLO SECO RETIDO # 10:				11.10	
Ps + T	g	49.80	62.38	C) SOLO ÚMIDO PASSADO # 10 (a - b) :				481.71	
ÁGUA	g	0.45	0.58	D) SOLO SECO. PEN. # 10 (A-B) / (1+h):				473.68	
TARA	g	22.87	28.67	E) AMOSTRA TOTAL SECA (b+d):				484.78	
					PEN. FINO E SEDIMENTAÇÃO (peso em gramas)				
P. SECO	g	26.93	33.71						
UMIDADE	%	1.67	1.72	PESO DA AMOSTRA ÚMIDA: cps 212				55.33	
h MÉDIA	%	1.70		PESO DA AMOSTRA SECA:				54.41	
DENSIDADE DOS GRÃOS									
PICNÔMETRO 9		TEMP. ° C: 26.0		PICNÔMETRO 8		TEMP. ° C: 26.0			
SOLO ÚMIDO cps 42		g	49.50	SOLO ÚMIDO cps 49		g	48.54		
(A) SOLO SECO		g	48.67	(A) SOLO SECO		g	47.73		
(B) PICNÔMETRO + ÁGUA		g	1279.95	(B) PICNÔMETRO + ÁGUA		g	1392.40		
(A) + (B)		g	1328.62	(A) + (B)		g	1440.13		
(C) PICNÔMETRO + ÁGUA + SOLO		g	1310.62	(C) PICNÔMETRO + ÁGUA + SOLO		g	1422.40		
(A) + (B) - (C)		g	18.00	(A) + (B) - (C)		g	17.73		
DENSIDADE DOS GRÃOS		(g/cm³) 2.703		DENSIDADE DOS GRÃOS		(g/cm³) 2.692			
PENEIRAMENTO GROSSO 110				PENEIRAMENTO FINO 82					
PENEIRA Nº	DIÂMETROS ϕ (mm)	PESO DA AMOSTRA SECA		% < ϕ	D f (mm)	PESO DA AMOSTRA SECA		% < ϕ PARCIAL	% < ϕ
		RETIDO	PASSADO			RETIDO	PASSADO		
	50	0.00	484.78	100					
	38	0.00	484.78	100	1.20	1.21	53.20	97.78	95.54
	25	0.00	484.78	100	0.60	4.29	50.12	92.12	90.01
	19	0.00	484.78	100	0.42	7.40	47.01	86.40	84.42
	9.5	0.00	484.78	100	0.30	10.42	43.99	80.85	79.00
4	4.8	0.31	484.47	100	0.15	23.45	30.96	56.90	55.60
10	2	11.10	473.68	97.71	0.075	29.54	24.87	45.71	44.66

Tabela 5 – Valores brutos para o ensaio de granulometria por sedimentação para o Latossolo Vermelho-amarelo

SEDIMENTAÇÃO											
TEMP °C	INTERVAL O DE TEMPO	HORA	LEITURA	ALTURA DE QUEDA	CORREÇÃO O ΔL	L. CORRIGIDA (Lc)	γ _a	DIAMETRO DOS GRÃOS φ (mm)	Q % < φ	viscosidad e	tempo (s)
26.0	30 segs.	09:00	19.00	12.60	8.20	10.80	0.996 8	0.0630	30.76	0.0000089 2	30
26.0	1 min.	09:01	18.50	12.75	8.20	10.30	0.996 8	0.0448	29.34	0.0000089 2	60
26.0	2	09:02	18.20	12.84	8.20	10.00	0.996 8	0.0318	28.48	0.0000089 2	120
26.0	4	09:04	18.10	11.77	8.20	9.90	0.996 8	0.0215	28.20	0.0000089 2	240
26.0	8	09:08	18.00	11.80	8.20	9.80	0.996 8	0.0152	27.91	0.0000089 2	480
26.5	15	09:15	18.00	11.80	8.20	9.80	0.996 7	0.0111	27.91	0.0000088 2	900
26.5	30	09:30	18.00	11.80	8.20	9.80	0.996 7	0.0078	27.91	0.0000088 2	1800
26.1	1 hora	10:00	17.80	11.84	7.20	10.60	0.996 8	0.0056	30.19	0.0000089 2	3600
26.1	2	11:00	17.20	11.96	7.20	10.00	0.996 8	0.0040	28.48	0.0000089 2	7200
26.0	4	13:00	16.80	12.06	7.30	9.50	0.996 8	0.0028	27.06	0.0000089 2	14400
26.0	8	17:00	16.00	12.30	7.40	8.60	0.996 8	0.0020	24.50	0.0000089 2	28800
25.0	24	09:00	16.00	12.30	7.40	8.60	0.997 1	0.0012	24.50	0.0000091 3	86400
DENSIMETRO Nº 78479		COR. DO MENISCO		DENSIDADE DOS GRÃOS (δ) = 2.698		% DE MAT. PASSADO # 10 (a) = 97.71		$Q = \frac{\delta}{\delta - \gamma_a} \cdot \frac{a}{P_s} \cdot L_c$			

Limites de liquidez (LL) e plasticidade (LP)

Para a determinação do LL e LP utilizou-se a norma ABNT NBR-6459 - Determinação do Limite de Liquidez de Solos e a norma ABNT NBR-7180 - Determinação do Limite de Plasticidade de Solos.

Os ensaios de plasticidade são realizados somente com a parte fina do solo, representada pelo material que passa na peneira de abertura 0,42 mm. O Limite de Liquidez (LL) é definido como a umidade abaixo da qual o solo se comporta como material plástico, sendo a umidade de transição entre os estados líquido e plástico do solo. Experimentalmente, o LL corresponde ao teor de umidade com que o solo fecha certa ranhura sob o impacto de 25 golpes do aparelho de Casagrande.

O Limite de Plasticidade (LP) é tido como o teor de umidade em que o solo deixa de ser plástico, tornando-se quebradiço, sendo a umidade de transição entre o estado plástico e semissólido do solo. Em laboratório o LP é obtido determinando-se o teor de

umidade no qual um cilindro de um solo obtido a partir do solo usado para o LL com 3 mm de diâmetro apresenta fissuras.

A seguir, apresenta-se a sequência de bancada dos ensaios de Limites de Liquidez e Plasticidade: A- Passar 1 quilo do material na peneira 40; B- Adicionar umidade até formar uma massa homogênea; C- Fazer uma camada do material na concha do aparelho de Casagrande; D- Fazer uma ranhura de 3 mm com o cinzel e girar a manivela até as laterais da ranhura se tocarem e contar o número de golpes necessários para que a ranhura se feche; E- Retirar a parte que se fechou para retirada de umidade; F-Colocar em vidro relógio e colocar em estufa. G- Repetir o procedimento adicionando cada vez mais umidade até se ter dois pontos acima de 25 golpes, um ponto perto de 25 golpes e dois pontos abaixo de 25 golpes, totalizando cinco pontos. Medir a umidade de cada um dos pontos.

As Tabelas 6 e 7 apresentam os dados obtidos durante os ensaios de limite de liquidez e plasticidade para os Latossolos avaliados.

TABELA 6 – Resultados obtidos nos ensaios de Limite de Liquidez e Plasticidade.

Recipiente	Vermelho-Escuro (LE)			Vermelho-Amarelo (LV)		
	1	2	3	1	2	3
Amostra + tara + água (g)	57,62	52,91	41,12	50,34	58,42	58,29
Amostra + tara (g)	57,44	52,66	40,85	49,87	58,00	58,04
Água (g)	0,18	0,25	0,27	0,47	0,42	0,25
Tara (g)	56,33	51,30	39,24	48,15	56,28	57,10
Amostra seca (g)	1,107	1,365	1,612	1,72	1,72	0,94
Umidade (W%)	16,26	18,32	16,75	27,33	24,42	26,60

OBS: Medidas fora dos limites em vermelho

TABELA 7 – Média da Umidade (W%) dos ensaios de Limite de Liquidez e Plasticidade.

PARÂMETRO	Vermelho-Escuro (LE)	Vermelho-Amarelo (LV)
Média W% dos três pontos	17,11	26,11
Limite superior %	17,96	27,42
Limite inferior %	16,25	24,8
Média dos pontos pertencentes ao intervalo %:	16,5	26,96
Limite de Liquidez LL:	29,5%	35,30%
Limite de Plasticidade LP:	16,5%	26,96%
Índice de Plasticidade LP (LL-LP):	13%	8,34%

As Figuras 1 e 2 apresentam as cartas de plasticidade para o Latossolo Vermelho-Escuro (LE) e Latossolo Vermelho-Amarelo (LV).

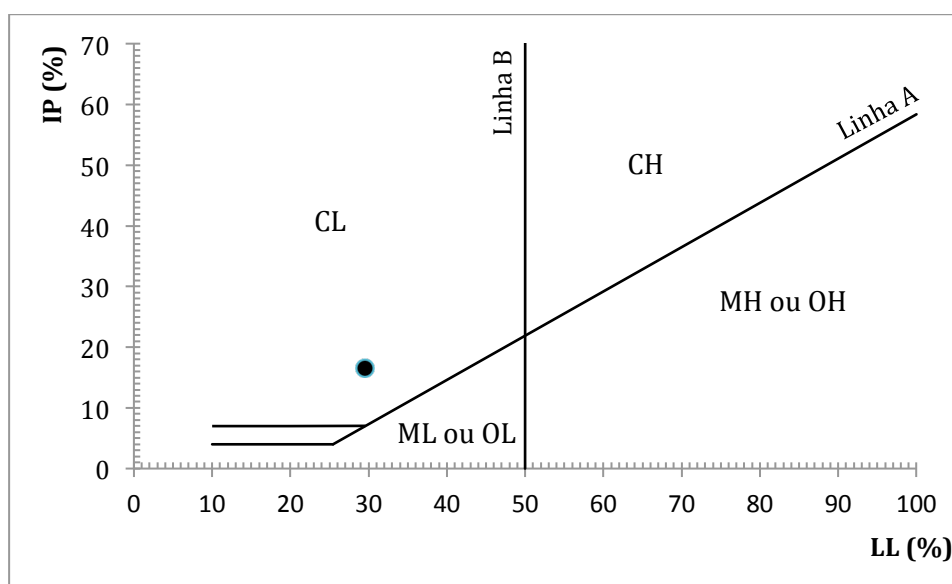


FIGURA 1 – Carta de plasticidade Latossolo Vermelho-Escuro (LE) classificado como CL, representado pelo ponto preto.

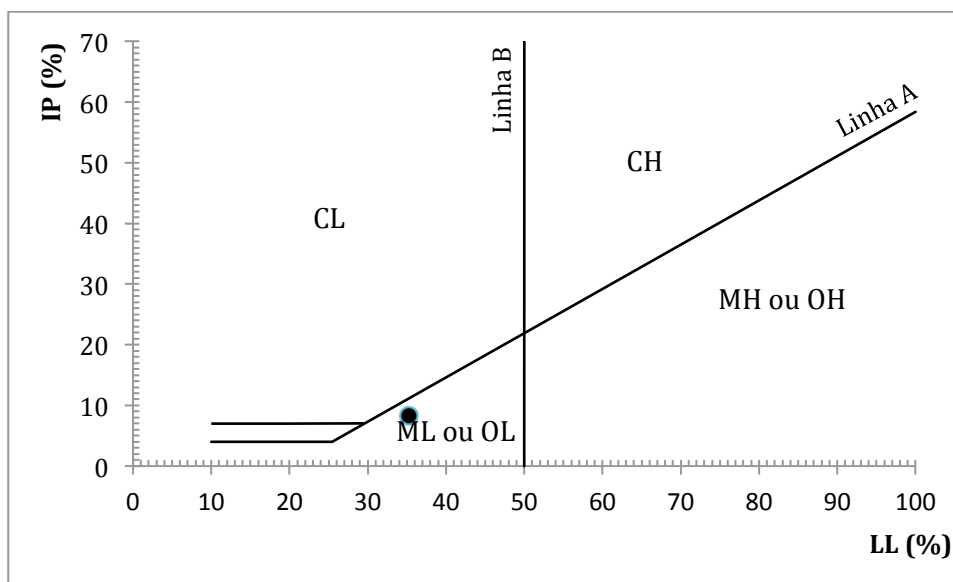


FIGURA 2 – Carta de plasticidade Latossolo Vermelho-Amarelo classificado como ML ou OL, representado pelo ponto preto.

Ensaio de compactação do solo

Segundo a norma ABNT NBR-7182 – Ensaio de Compactação de Solos, foi realizado o ensaio de Proctor (Normal), por meio do qual é possível constatar que a adição de água no solo facilita sua compactação, ou seja, cada vez que se adiciona água ao solo pouco úmido, a densidade final do material compactado aumenta. Porém isso não ocorre indefinidamente, o acréscimo de água tem esse efeito enquanto não se alcança a umidade ótima. Quando a adição de água conduz a umidades superiores a umidade ótima, passa-se a verificar o efeito contrário, ou seja, a densidade do material compactado tende a se reduzir com o acréscimo de umidade.

A sequência de bancada dos ensaios de compactação foi a seguinte: separou-se três quilos do Latossolo Vermelho-Escuro (LE) e do Latossolo Vermelho-Amarelo (LV) através da peneira 10; o solo foi umidificado até 5% abaixo da umidade ótima, homogeneizado e preparado para compactação; foi, então, colocado em três etapas no cilindro de Proctor, sendo que em cada uma delas foi preenchido 1/3 da altura; por fim, retirou-se o anel superior do cilindro de Proctor, assim como o excesso em relação à altura do cilindro. O corpo de prova foi separado do cilindro de Proctor e uma amostra foi retirada do centro para determinação da umidade.

As Figuras 3 e 4 apresentam as curvas de compactação do Latossolo Vermelho-Escuro (LE) e Latossolo Vermelho-Amarelo (LV), respectivamente. Para o primeiro, a umidade ótima é de 25,4% e densidade máxima seca de $1,589 \text{ g/cm}^3$, enquanto para o segundo a umidade ótima é de 17,5%, acompanhada de uma densidade máxima seca de $1,738 \text{ g/cm}^3$.

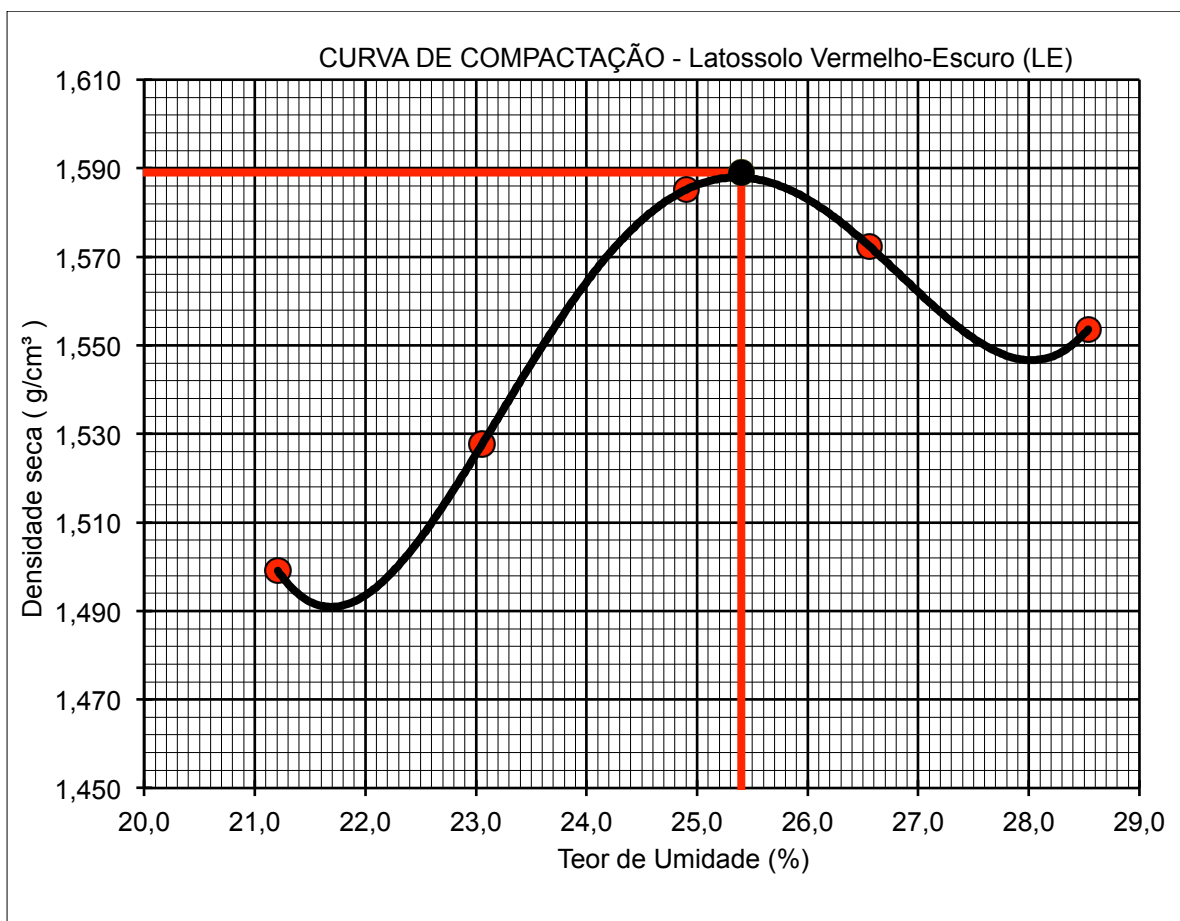


FIGURA 3 – Curva de compactação para o Latossolo Vermelho-Escuro (LE).

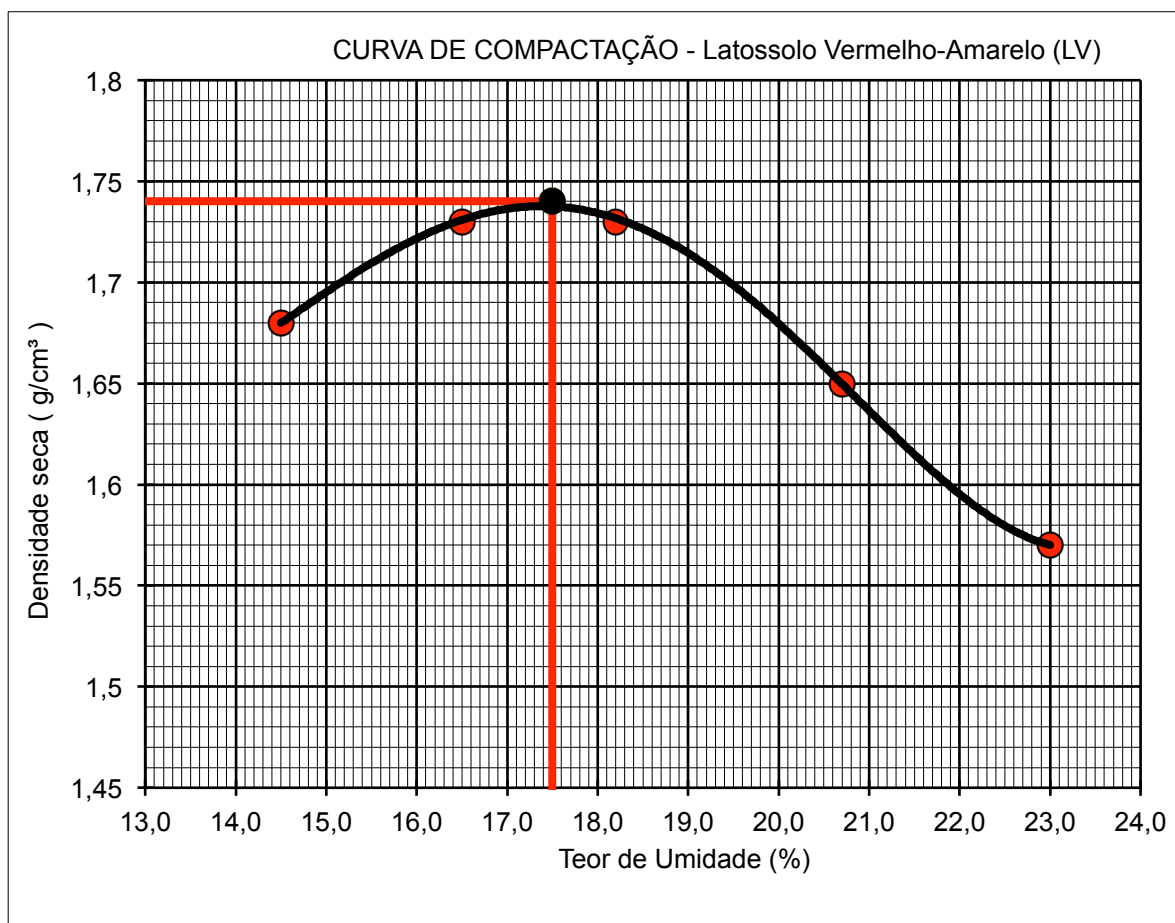


FIGURA 4 – Curva de compactação para o Latossolo Vermelho-Amarelo (LV).

Densidade Natural

A densidade em estado natural foi determinada através da compactação de corpos de prova esculpidos a partir do Latossolo Vermelho-Escuro (LE) e Latossolo Vermelho-Amarelo (LV).

O primeiro passo do teste foi a obtenção de cada corpo de prova. Foi escolhido um torrão natural de Latossolo Vermelho-Escuro (LE) e outro de Latossolo Vermelho-Amarelo (LV), os quais foram moldados até que ficassem arredondados. Duas partes de cada torrão foram separadas para serem utilizadas na verificação da umidade dos corpos de prova no momento do ensaio. Após a finalização dos moldes dos corpos de prova, eles foram pesados (pendurados) antes e após serem parafinados. A utilização de parafina é necessária para que os corpos de prova não absorvam água quando submersos durante o ensaio.

Ao final do processo descrito acima, foi retirada toda a parafina dos corpos de prova, e procedeu-se um novo ensaio de umidade para comparar a umidade dos corpos arredondados com a umidade das partes de solo retiradas no início do ensaio, conforme Tabela 7. Esta comparação serve para avaliar se as umidades comparadas são próximas, neste caso, não houve invasão de água no corpo parafinado e o ensaio foi realizado corretamente. A Tabela 8 apresenta os dados utilizados para o ensaio de densidade natural.

TABELA 7 – Comparação de umidades durante ensaios de densidade natural

PARÂMETRO	Latossolo Vermelho-Escuro (LE)			Latossolo Vermelho-Amarelo (LV)		
	Parte retirada 1	Parte retirada 2	Corpo arredondado	Parte retirada 1	Parte retirada 2	Corpo arredondado
Peso úmido	30,3	32,36	58,65	30,09	26,75	75,85
Peso seco	29,68	31,68	57,43	29,42	26,17	74,09
Peso água	0,62	0,68	1,22	0,67	0,58	1,76
Umidade	2,08	2,14	2,12	2,28	2,22	2,37

TABELA 8 – Dados Utilizados e resultados do Ensaio de Densidade Natural

PARÂMETRO	Unidade	Vermelho-Escuro (LE)	Vermelho-Amarelo (LV)
(A) Peso do solo	g	63,48	85,84
(B) Peso do solo + parafina	g	72,42	97,47
(C=B-A) Peso da parafina	g	8,94	11,63
(D) Peso do solo + parafina submersos	g	16,41	26,88
(E=B-D) Volume do solo + parafina	cm ³	56,01	70,59
(F=C/J) Volume da parafina	cm ³	10,05	13,08
(G=E-F) Volume do solo	cm ³	45,96	57,51
(H=A/G) Densidade úmida (Natural)	g/cm ³	1,38	1,49
(I=H/1+w) Densidade seca (Natural Seca)	g/cm ³	1,35	1,46
(J) Densidade parafina	g/cm ³	0,889	0,889

Densidade de Grãos

Para determinação da densidade de grãos foram separadas duas amostras (massa entre 40 e 80 g) de Latossolo Vermelho-Escuro (LE) e duas de Latossolo Vermelho-Amarelo (LV).

As amostras foram colocadas submersas em água destilada por 24h; após as 24h de submersão, foram retiradas e colocadas no dispersor por 15 minutos e, em seguida, alocadas individualmente em picnômetro com água destilada até a 1/3 do balão

volumétrico; foram, então, submetidas à bomba de vácuo por 15 minutos; após este tempo, encheu-se o picnômetro com água destilada até um dedo abaixo do seu bico e deixou-se mais 15 minutos submetido à bomba a vácuo; na sequência, o picnômetro foi preenchido por água destilada até a marcação de 1 L para descansar por 24 horas. Depois do repouso, foi medido o peso de cada picnômetro para se obter os pesos do picnômetro + água + solo (C), e a temperatura para saber o peso de cada picnômetro + água (B). A Tabela 9 apresenta os valores de umidade obtidos durante o ensaio e a Tabela 10 apresenta os dados e resultados obtidos nos ensaios de densidade de grãos.

TABELA 9 – Umidades obtidas durante ensaios de densidade de grãos

PARÂMETRO	Latossolo Vermelho-Escuro (LE)		Latossolo Vermelho-Amarelo (LV)	
	Picnômetro 1	Picnômetro 2	Picnômetro 1	Picnômetro 2
Peso Úmido do Solo (g)	22,50	19,82	33,69	39,62
Peso da água (g)	0,47	0,42	0,82	0,93
Peso Seco do Solo (g)	22,03	19,40	32,87	38,39
Umidade (g)	2,13%	2,16%	2,49%	2,42%

OBS: Umidade média para Latossolo Vermelho-Escuro (LE): 2,145 %

Umidade média para Latossolo Vermelho-Amarelo (LV): 2,46 %

TABELA 10 – Dados utilizados e resultados do ensaio de densidade grãos

PARÂMETRO	Areia Normal Brasileira		Latossolo Vermelho-Escuro (LE)		Latossolo Vermelho-Amarelo (LV)	
	Picnômetro 1	Picnômetro 2	Picnômetro 1	Picnômetro 2	Picnômetro 1	Picnômetro 2
Temperatura °C	28	28	22	22	22	22
Solo úmido (g)	-	-	45,42	43,48	41,59	43,55
(A) Solo seco (g)	80	80	44,46	42,56	40,59	42,5
(B) Picnômetro + água (g)	1209,70	1207,60	1211,1	1231,3	1276,8	1397
(C) Picnômetro + água + solo (g)	1259,89	1258,04	1239,34	1261,22	1301,65	1423,08
Volume (D=A+B-C)	29,81	29,56	16,22	15,64	15,74	16,42
Densidade de grãos (E=A/D) - ps	2,684	2,706	2,74	2,72	2,58	2,59

Gasolina e Álcool

A Tabela 11 e 12 apresentam a caracterização analítica realizadas nas amostras de gasolina.

Foram enviadas duas amostras para realização de análises químicas, sendo a primeira (GAS-01) sendo composta de 100% da gasolina obtida e a segunda (GAS-02) composta de 75% de gasolina e 25% de álcool. A composição da amostra GAS-02 foi realizada pela pesagem de alíquotas de gasolina e álcool na proporção 75/25.

TABELA 11 – Resultados analítico de Compostos Orgânicos Voláteis (COV) da gasolina utilizada nos experimentos de bancada

Código	131563/2015		131564/2015	
ID Amostra	GAS-01 GASOLINA A		GAS-02 GASOLINA C 25%	
Data Coleta	20/07/15		20/07/15	
Unidade	µg/L		µg/L	
SQI	L.Q.	Conc.	L.Q.	Conc.
Diclorodifluormetano	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
Clorometano	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
Cloreto de Vinila	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
Bromometano	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
Cloroetano	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
Triclorofluormetano	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
Acetona	180000,0	<LQ	180000,0	<LQ
1,1-Dicloroetano	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
Iodometano	180000,0	<LQ	180000,0	<LQ
Dissulfeto de Carbono	180000,0	<LQ	180000,0	<LQ
Cloreto de Metileno	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
Metil-t-butil-eter	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
Trans-1,2-Dicloroetano	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
Acetato de Vinila	180000,0	<LQ	180000,0	<LQ
1,1-Dicloroetano	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
2-Butanona	180000,0	<LQ	180000,0	<LQ
Cis-1,2-Dicloroetano	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
2,2-Dicloropropano	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
Bromoclorometano	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
Clorofórmio	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
1,1,1-Tricloroetano	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
1,1-Dicloropropeno	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
Tetracloroeto de Carbono	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
1,2-Dicloroetano	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ

Benzeno	60000,0	2264360,0	60000,0	3805760,0
Tricloroetano	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
1,2-Dicloropropano	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
Dibromometano	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
Bromodiclorometano	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
2-Cloroetilvinil eter	180000,0	<LQ	180000,0	<LQ
Trans-1,3-Dicloropropeno	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
4-Metil-2-Pentanona	180000,0	<LQ	180000,0	<LQ
Tolueno	60000,0	18574540,0	60000,0	20012600,0
Cis-1,3-Dicloropropeno	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
1,1,2 Tricloroetano	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
2-Hexanona	180000,0	<LQ	180000,0	<LQ
1,3-Dicloropropano	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
Tetracloroetano	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
Dibromoclorometano	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
1,2-Dibromoetano	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
Clorobenzeno	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
Etilbenzeno	60000,0	8205680,0	60000,0	8826000,0
1,1,1,2-Tetracloroetano	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
m,p-Xilenos	60000,0	19199080,0	60000,0	19886480,0
o-Xileno	60000,0	9591800,0	60000,0	12569840,0
Estireno	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
Bromofórmio	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
Isopropilbenzeno	60000,0	184240,0	60000,0	176740,0
1,1,2,2-Tetracloroetano	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
1,2,3-Tricloropropano	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
Bromobenzeno	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
n-Propilbenzeno	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
1,3,5-Trimetilbenzeno	60000,0	16427000,0	60000,0	21036340,0
2-Clorotolueno	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
4-Clorotolueno	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
Terc-Butilbenzeno	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
1,2,4-Trimetilbenzeno	60000,0	1394000,0	60000,0	2156840,0
Sec-Butilbenzeno	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
p-Isopropiltolueno	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
n-Butilbenzeno	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
1,2-Dibromo-3-Cloropropano	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
1,2,3-Triclorobenzeno	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ
1,3,5-Triclorobenzeno	60000,0	<LQ	60000,0	<LQ

Legenda:

L.Q. - Limite de Quantificação do Laboratório

0,00 : Valores acima de L.Q.

TABELA 12 – Resultados analítico de Compostos Orgânicos Semi-Voláteis (COSV) da gasolina utilizada nos experimentos de bancada

Código	131563/2015		131564/2015	
ID Amostra	GAS-01 GASOLINA A		GAS-02 GASOLINA C 25%	
Data Coleta	20/07/15		20/07/15	
Unidade	µg/L		µg/L	
SQI	L.Q.	Conc.	L.Q.	Conc.
Metil metanosulfonato	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
Etil Metanosulfonato	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
Fenol	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
Anilina	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
Bis(2-Cloroetil)eter	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
2-Clorofenol	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
1,3-Diclorobenzeno	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
1,4-Diclorobenzeno	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
Álcool Benílico	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
1,2-Diclorobenzeno	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
Bis(2-Cloroisopropil)eter	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
N-Nitrosodi-n-Propilamina	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
Hexacloroetano	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
Nitrobenzeno	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
Isoforona	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
2-Nitrofenol	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
2,4-Dimetilfenol	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
Bis(2-Cloroetoxi)metano	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
2,4-Diclorofenol	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
1,2,4-Triclorobenzeno	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
Naftaleno	150000,0	1392000,0	150000,0	1044500,0
4-Cloroanilina	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
Hexaclorobutadieno	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
4-Cloro-3-Metilfenol	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
2-Metilnaftaleno	150000,0	951000,0	150000,0	745000,0
Hexaclorociclopentadieno	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
2-Metil-4,6-Dinitrofenol	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
2,4,5-Triclorofenol	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
2,4,6-Triclorofenol	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
2-Cloronaftaleno	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
2-Nitroanilina	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
Dimetilftalato	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
Acenaftileno	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
3-Nitroanilina	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
Acenafteno	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
Dibenzofurano	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
2,6-Dinitrotolueno	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
Dietilftalato	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
Fluoreno	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ

4-Clorofenil Fenil Éter	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
4-Nitroanilina	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
N-Nitrodifenilamina	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
4-Bromofenil Fenil Éter	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
Hexaclorobenzeno	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
Pentaclorofenol	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
Fenantreno	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
Antraceno	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
Di-n-Butilftalato	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
Fluoranteno	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
Pireno	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
Butil Benzilftalato	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
Benzo(a)antraceno	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
Criseno	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
Bis(2-Etilhexil)ftalato	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
Di-n-Octilftalato	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
Benzo(b)fluoranteno	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
Benzo(k)fluoranteno	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
Benzo(a)pireno	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
Indeno(1,2,3,cd)pireno	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
Dibenzo(a,h)antraceno	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
Benzo(g,h,i)pirileno	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
o-Cresol	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
m,p-Cresol	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
2,4-Dinitrotolueno	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
Azobenzeno	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
2,3,4,6-Tetraclorofenol	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
4-Clorofenol	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
2,6-Diclorofenol	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
1,2,3,4-Tetraclorobenzeno	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
1,2,3,5-Tetraclorobenzeno	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
1,2,4,5-Tetraclorobenzeno	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
3,4-Diclorofenol	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
Pentaclorobenzeno	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ
2,3,4,5-Tetraclorofenol	150000,0	<LQ	150000,0	<LQ

Legenda:

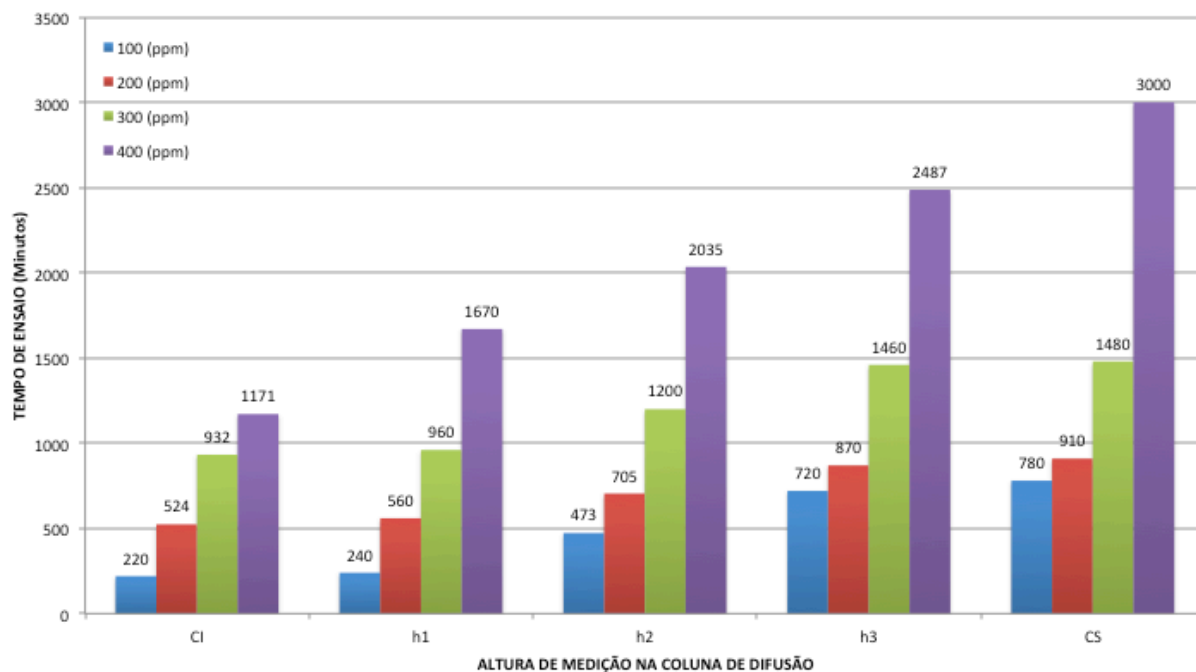
L.Q. - Limite de Quantificação do Laboratório

0,00 : Valores acima de L.Q.

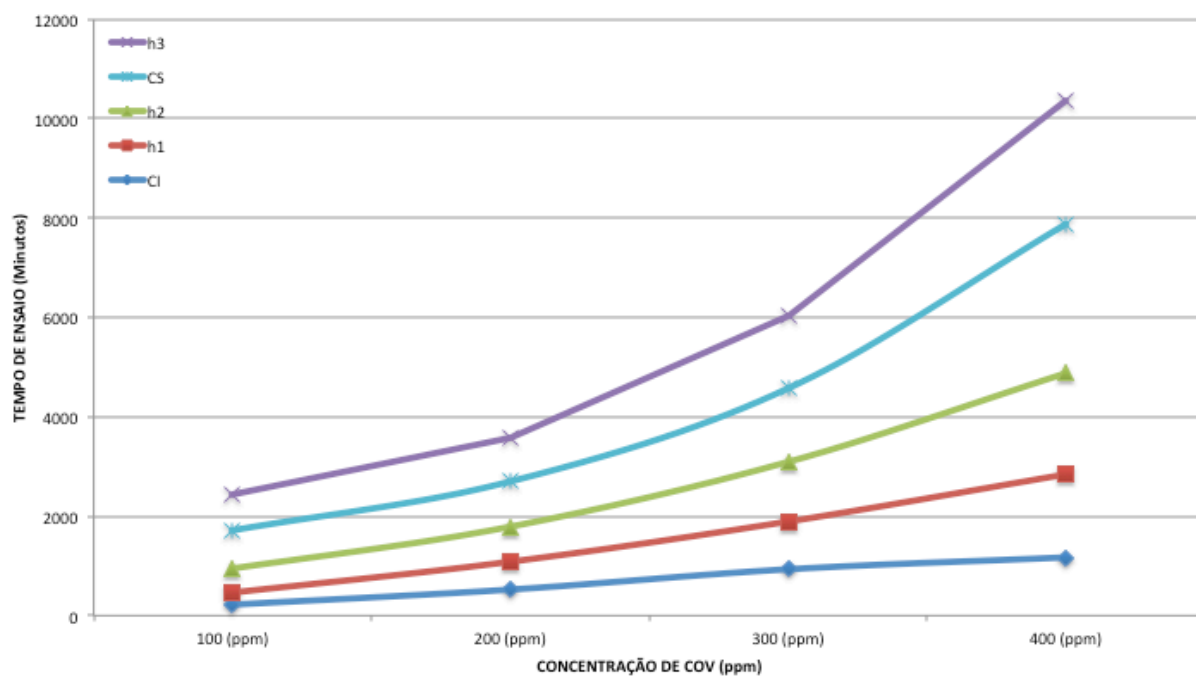
ANEXO 2

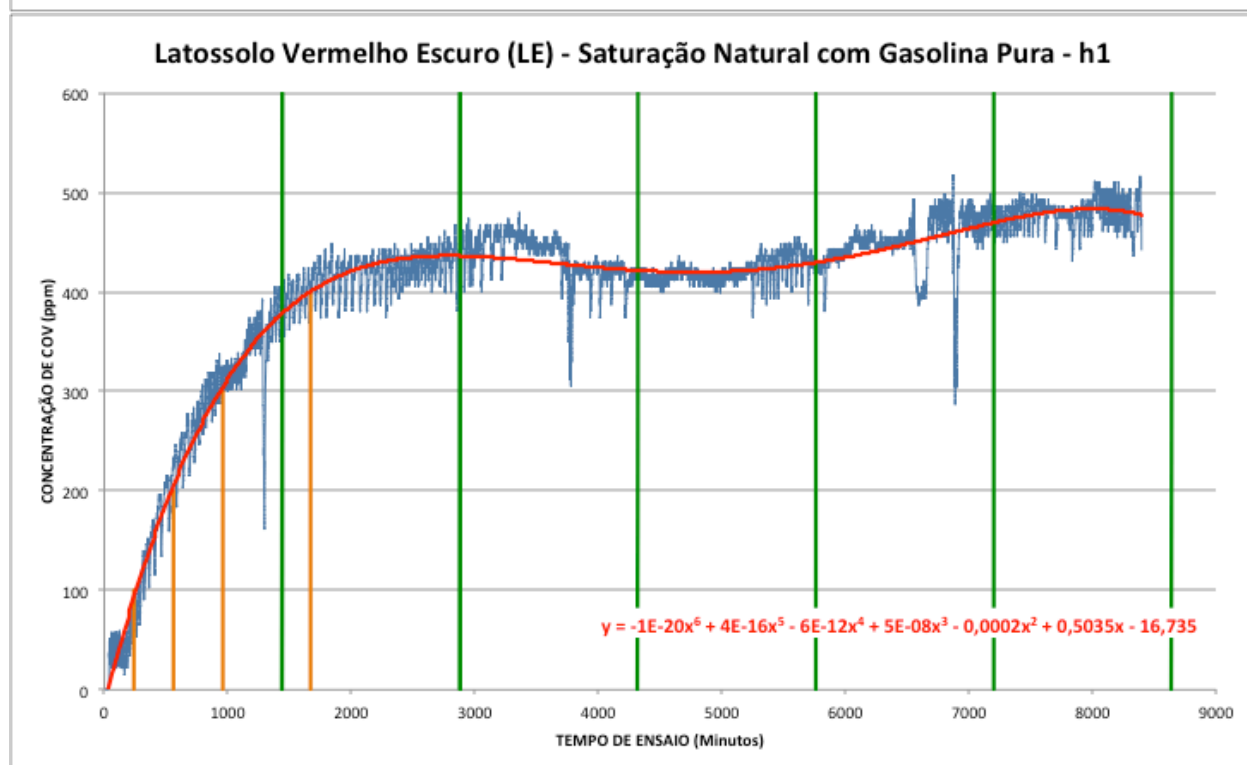
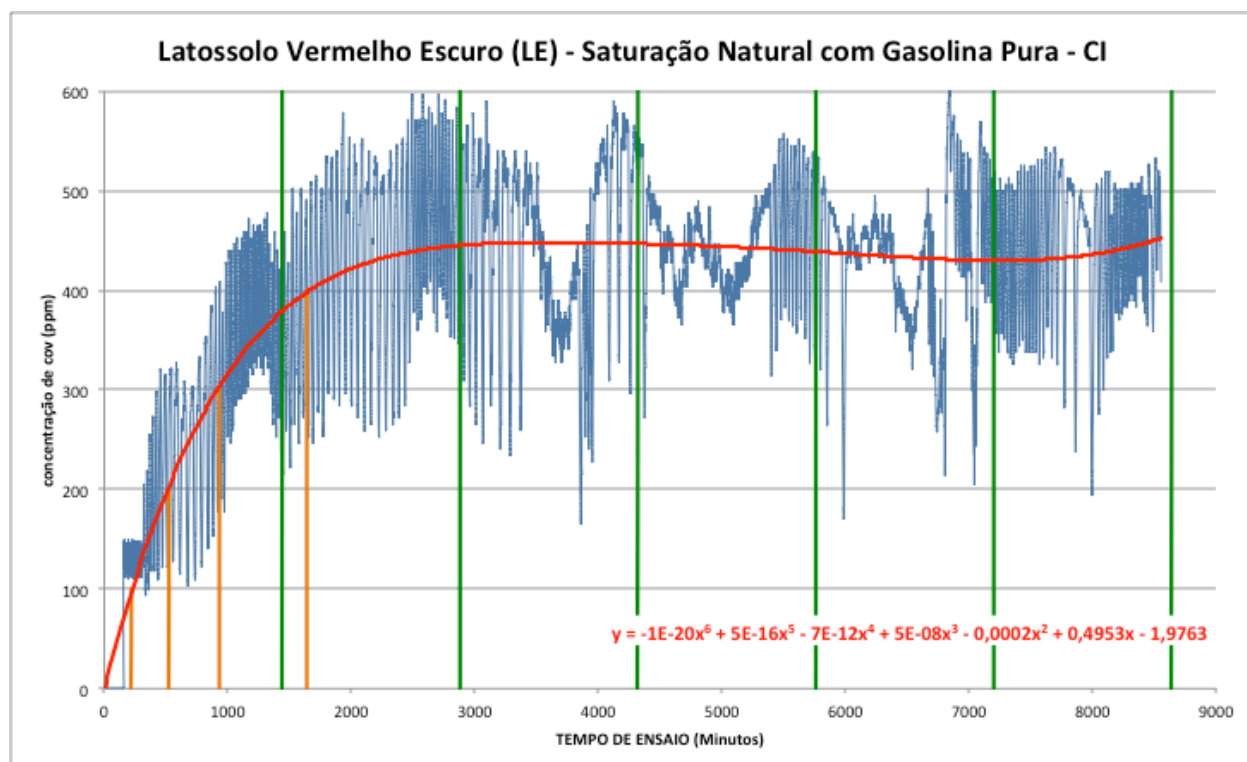
Ensaio em Colunas de Difusão Latossolo Vermelho-Escuro

Latossolo Vermelho Escuro (LE) - Saturação Natural com Gasolina Pura

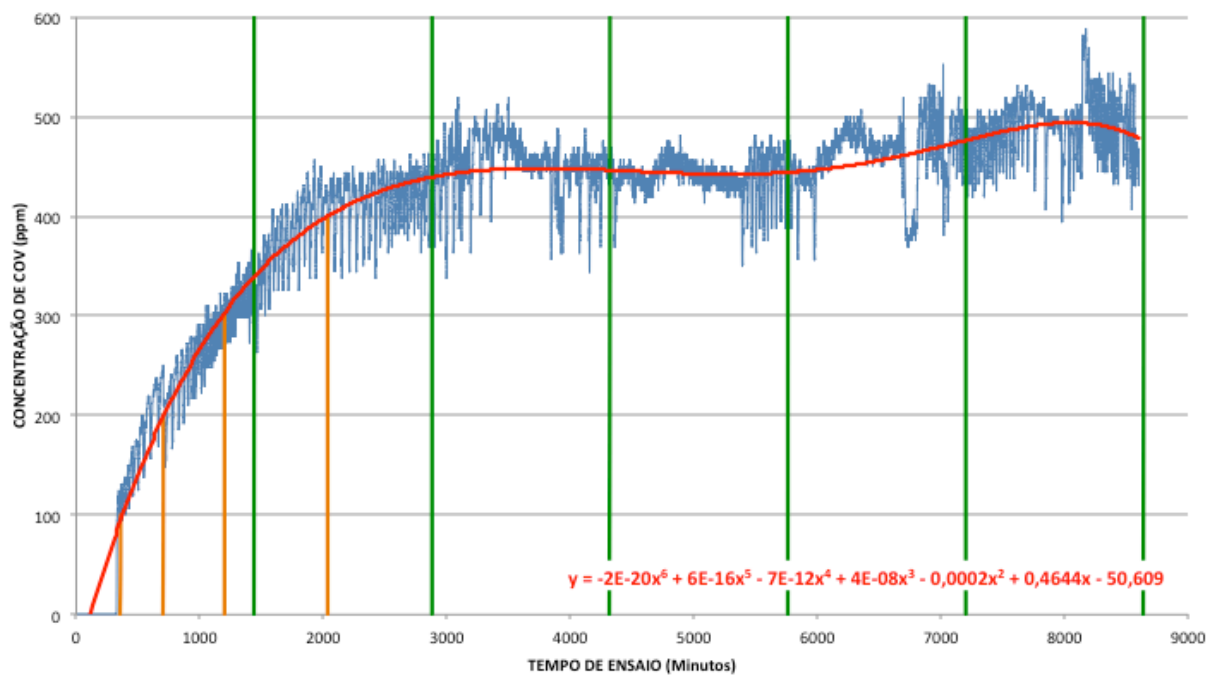


Latossolo Vermelho Escuro (LE) - Saturação Natural com Gasolina Pura

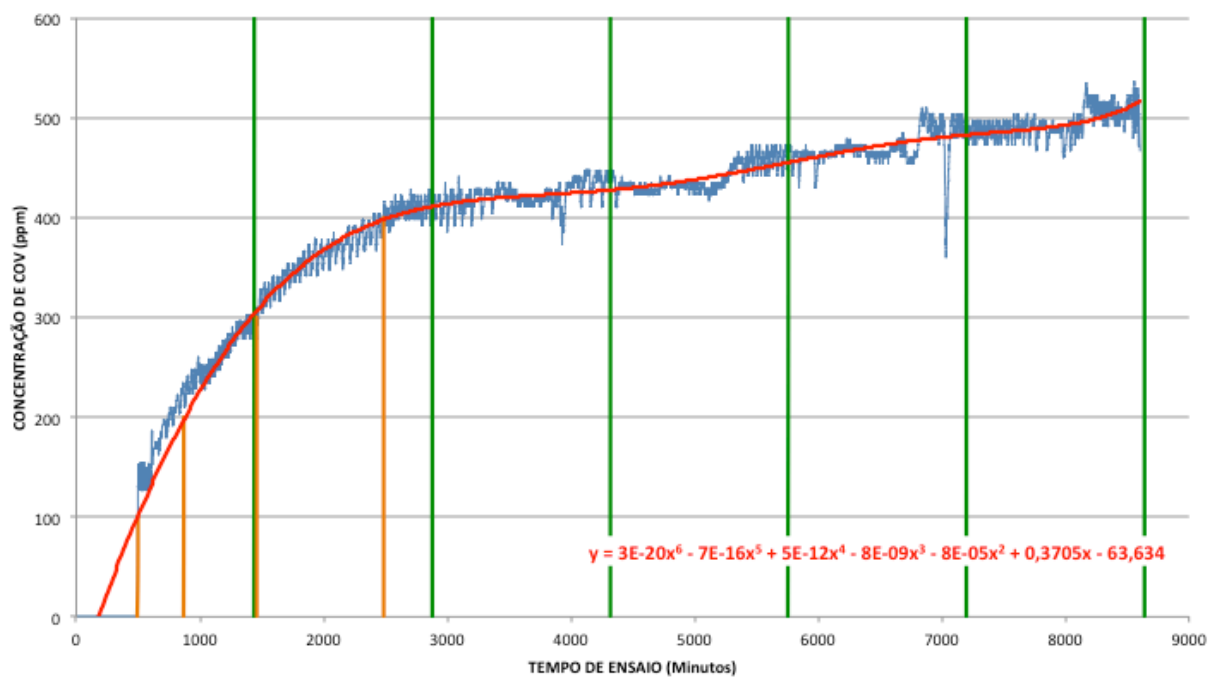


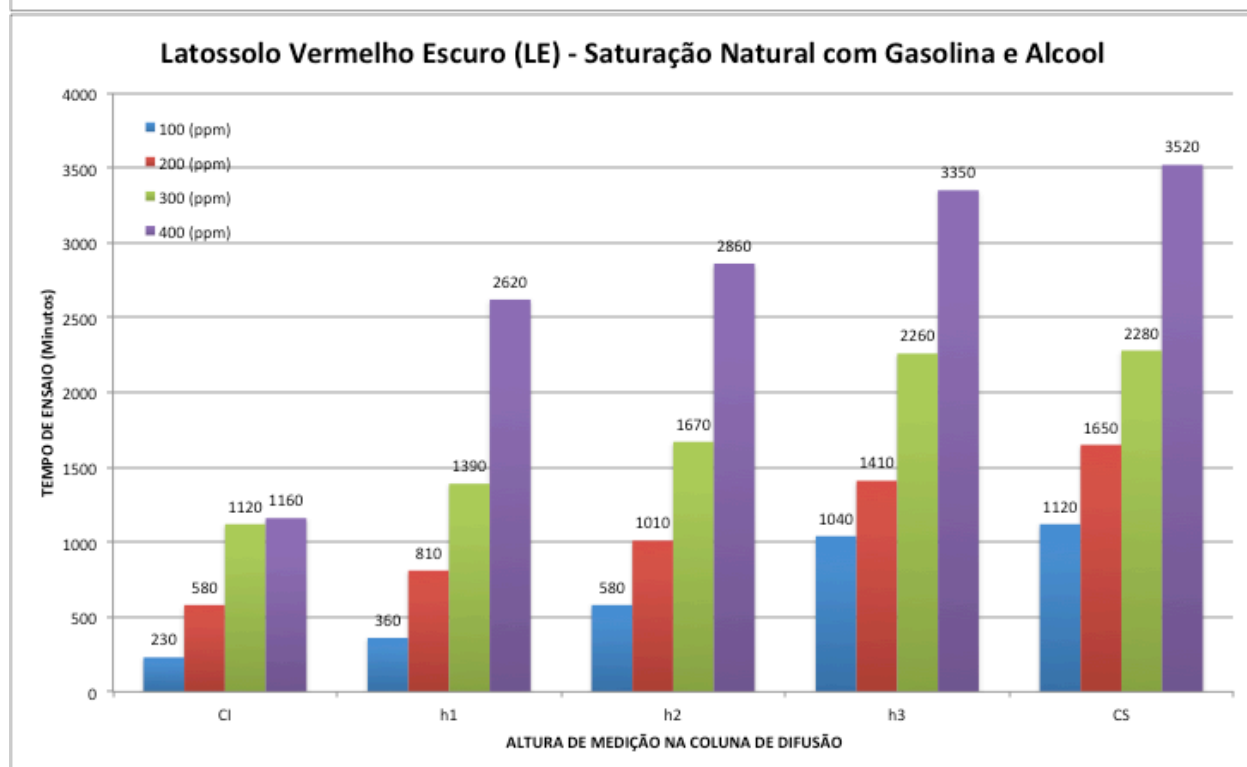
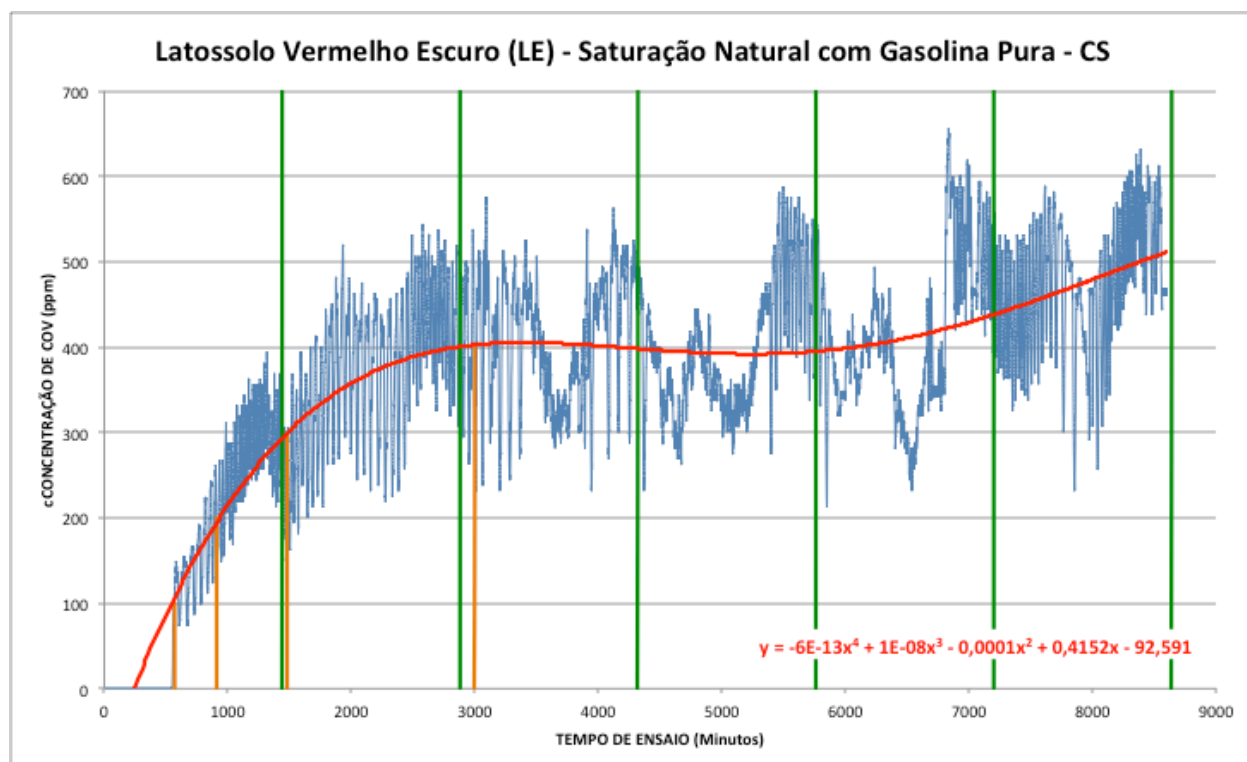


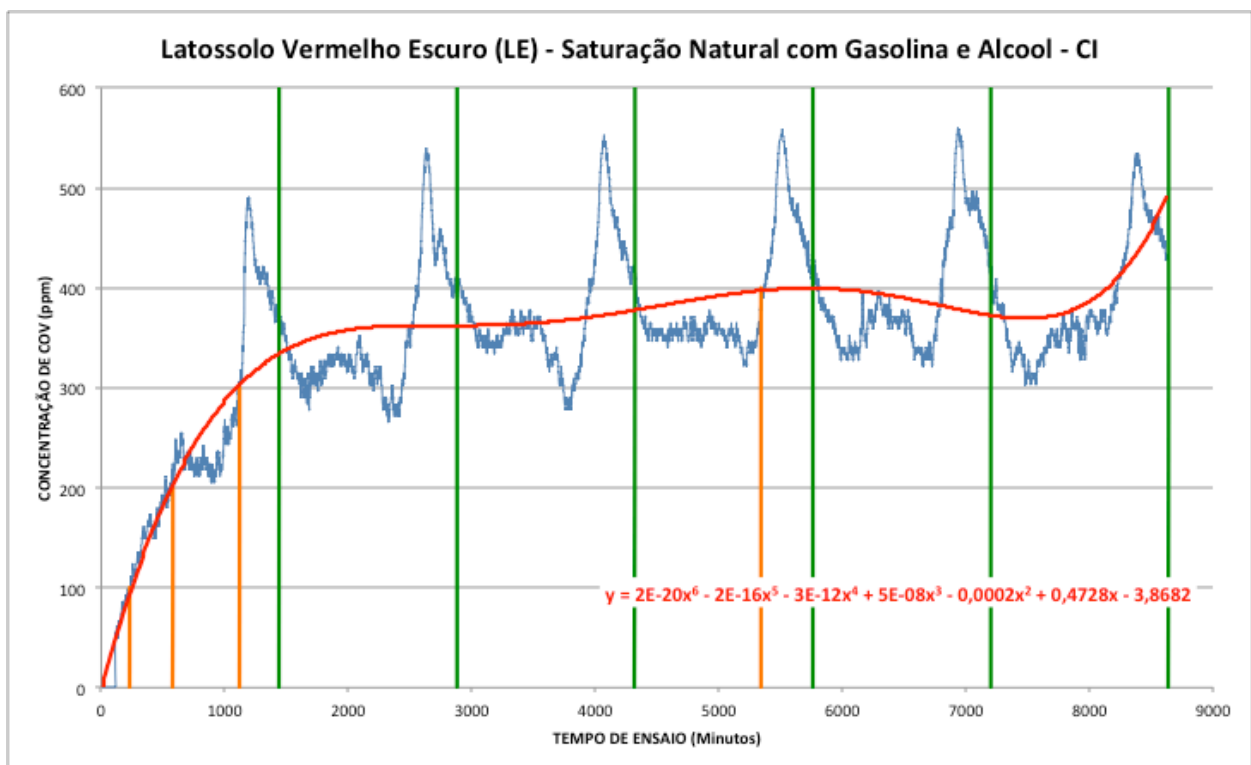
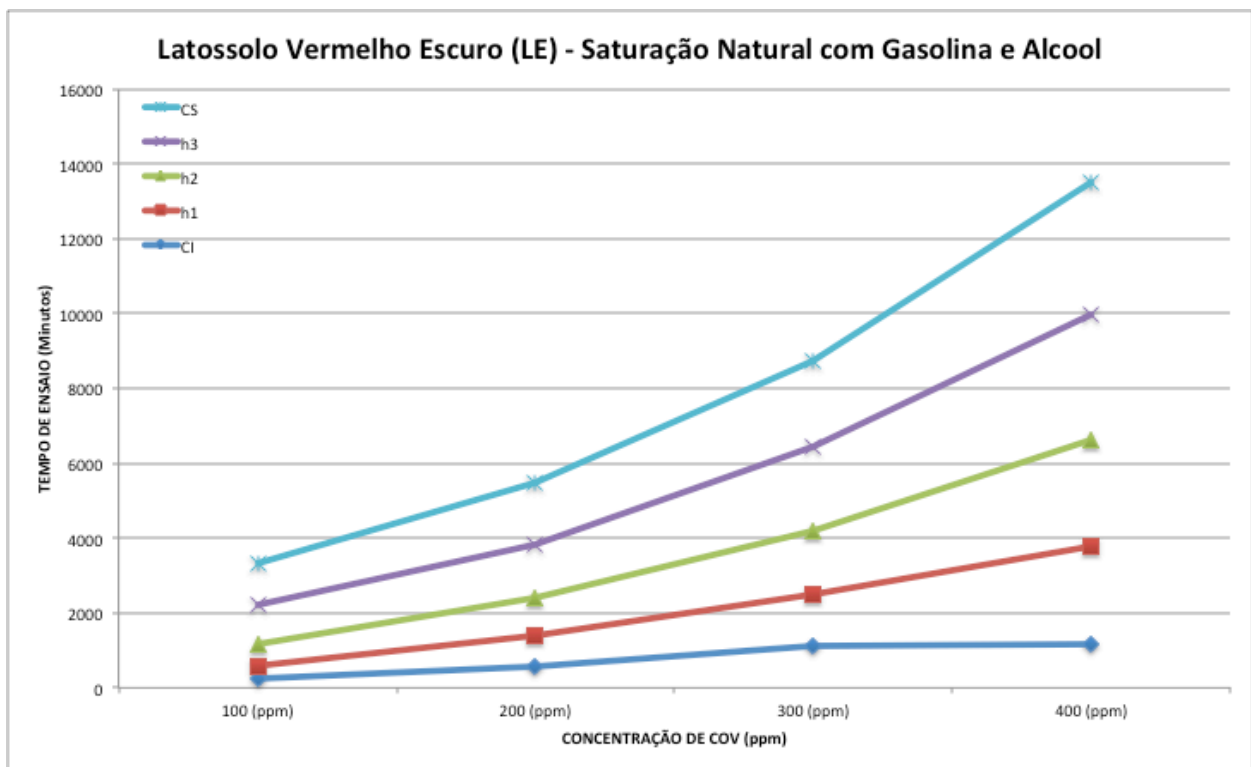
Latossolo Vermelho Escuro (LE) - Saturação Natural com Gasolina Pura - h2

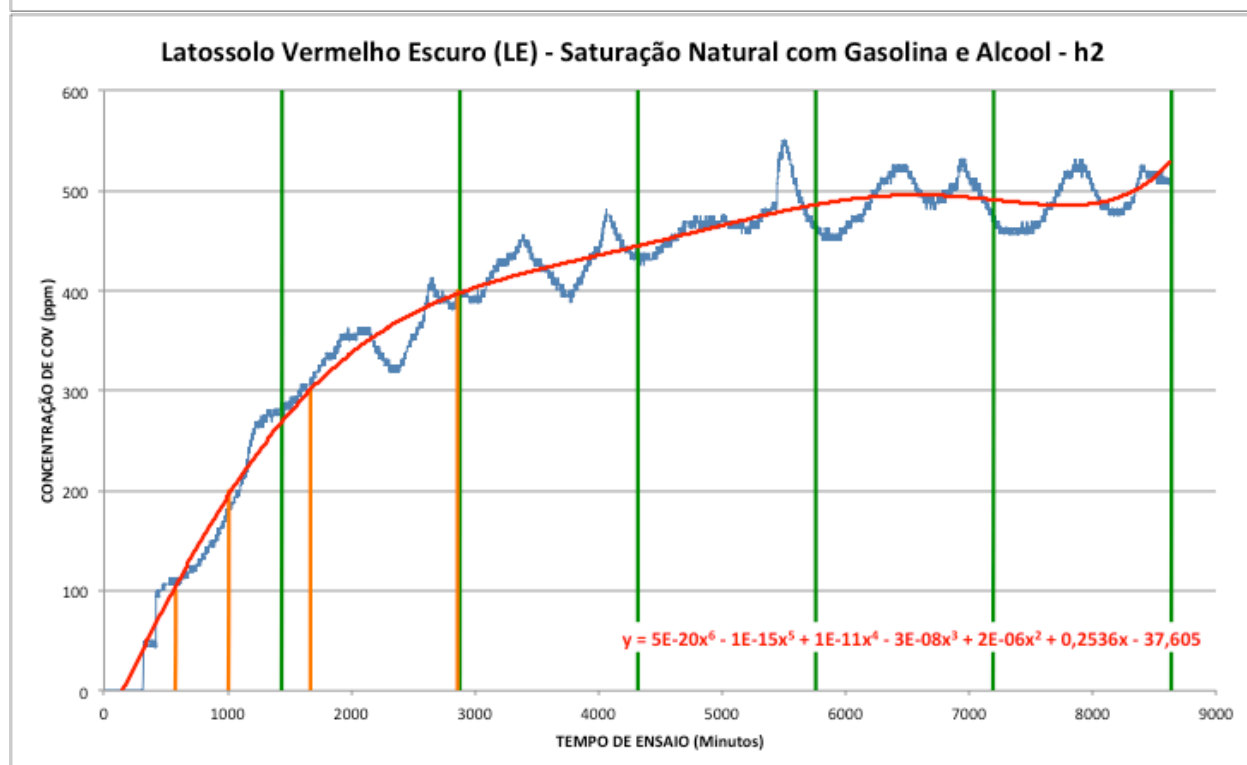
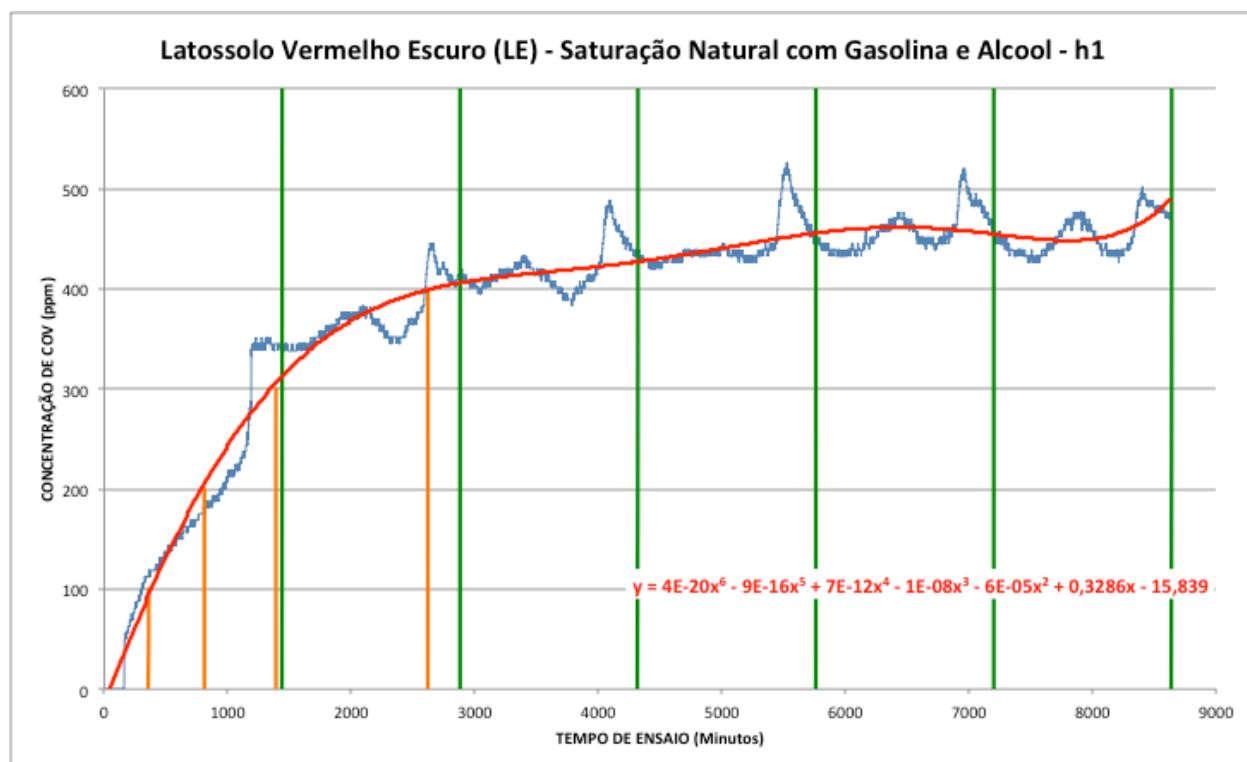


Latossolo Vermelho Escuro (LE) - Saturação Natural com Gasolina Pura - h3

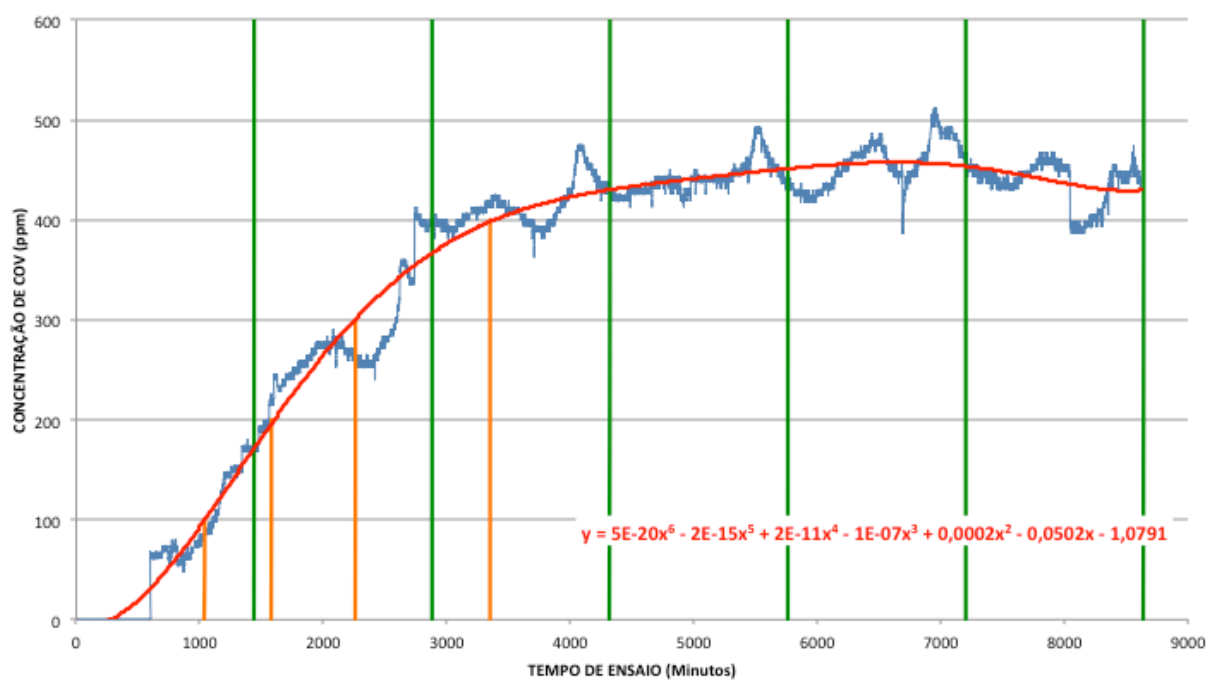




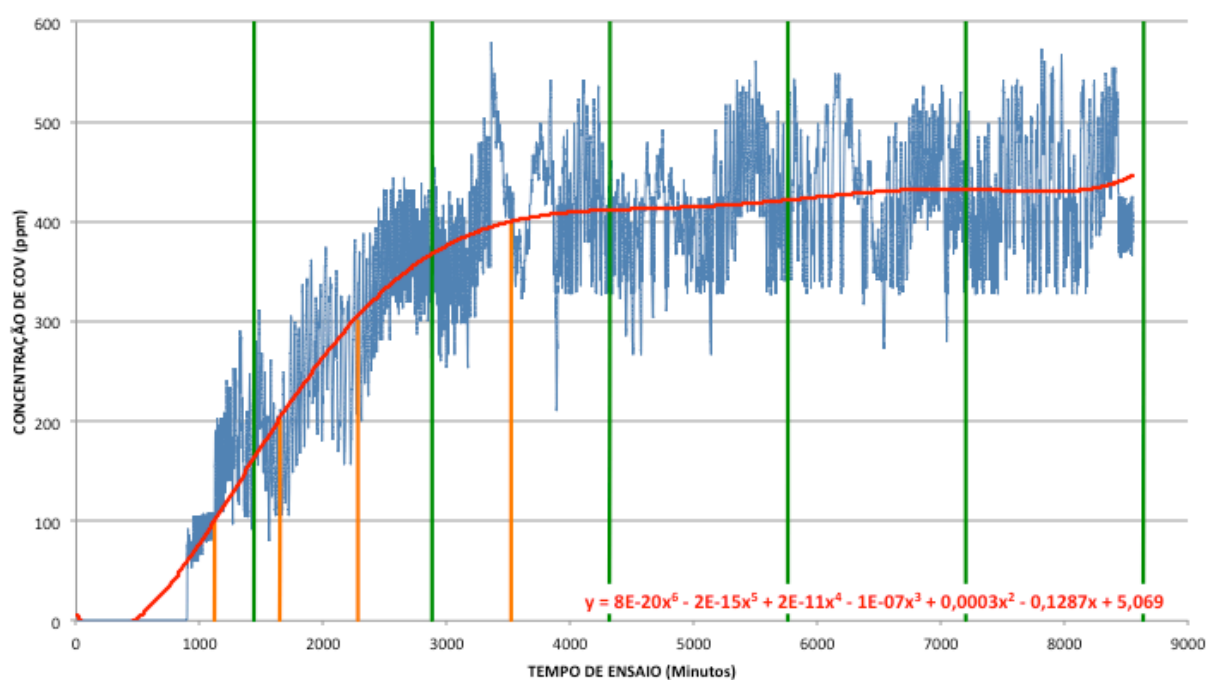


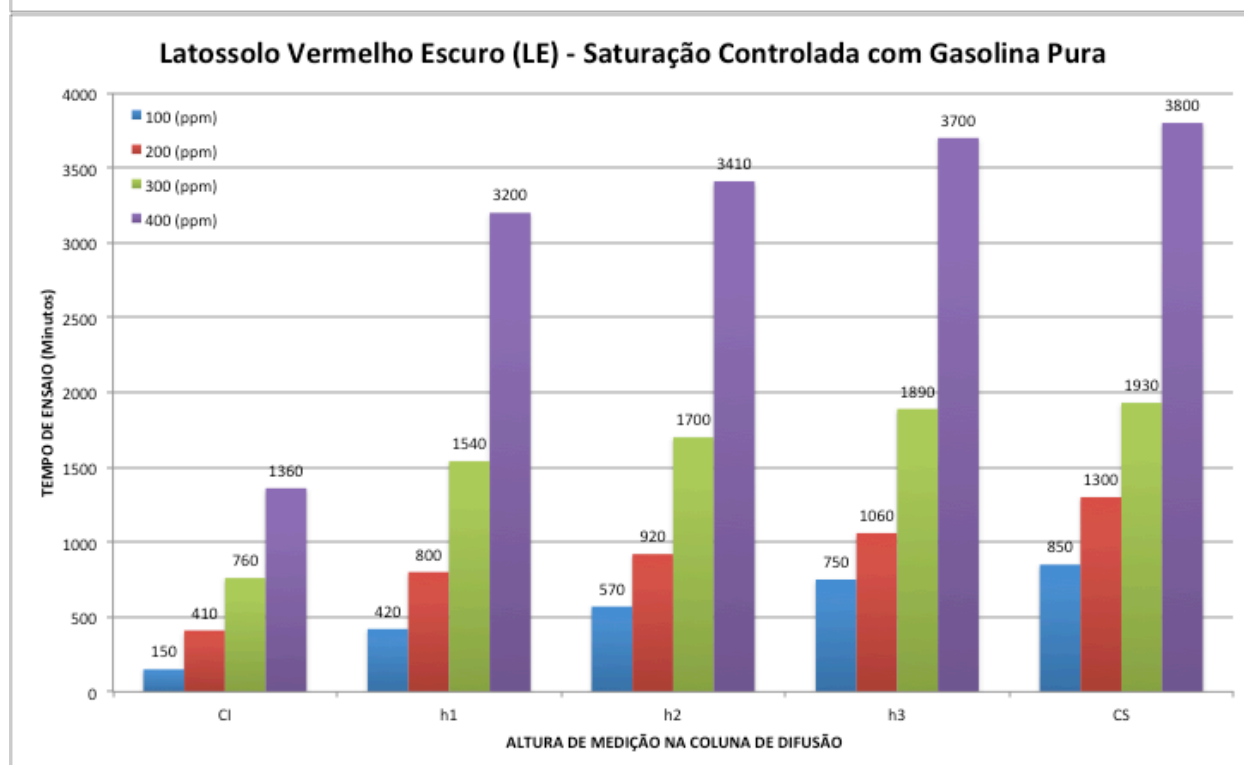
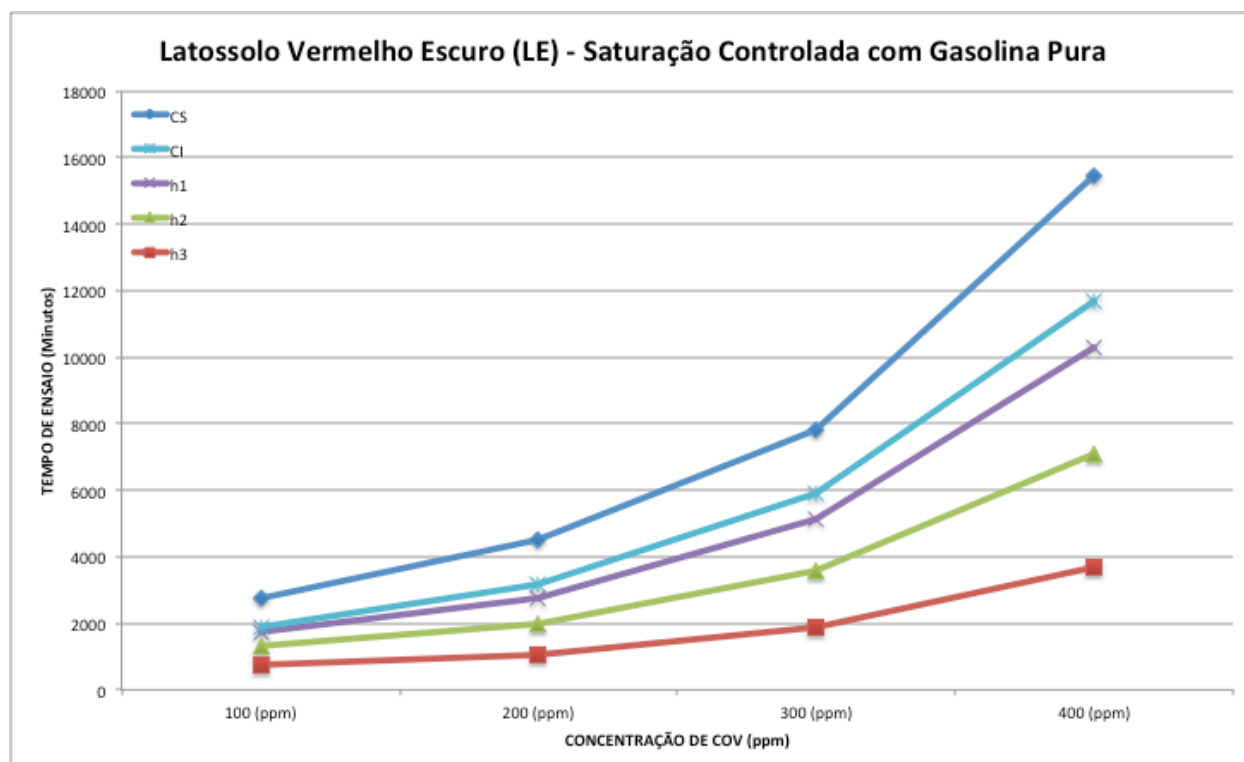


Latossolo Vermelho Escuro (LE) - Saturação Natural com Gasolina e Alcool - h3

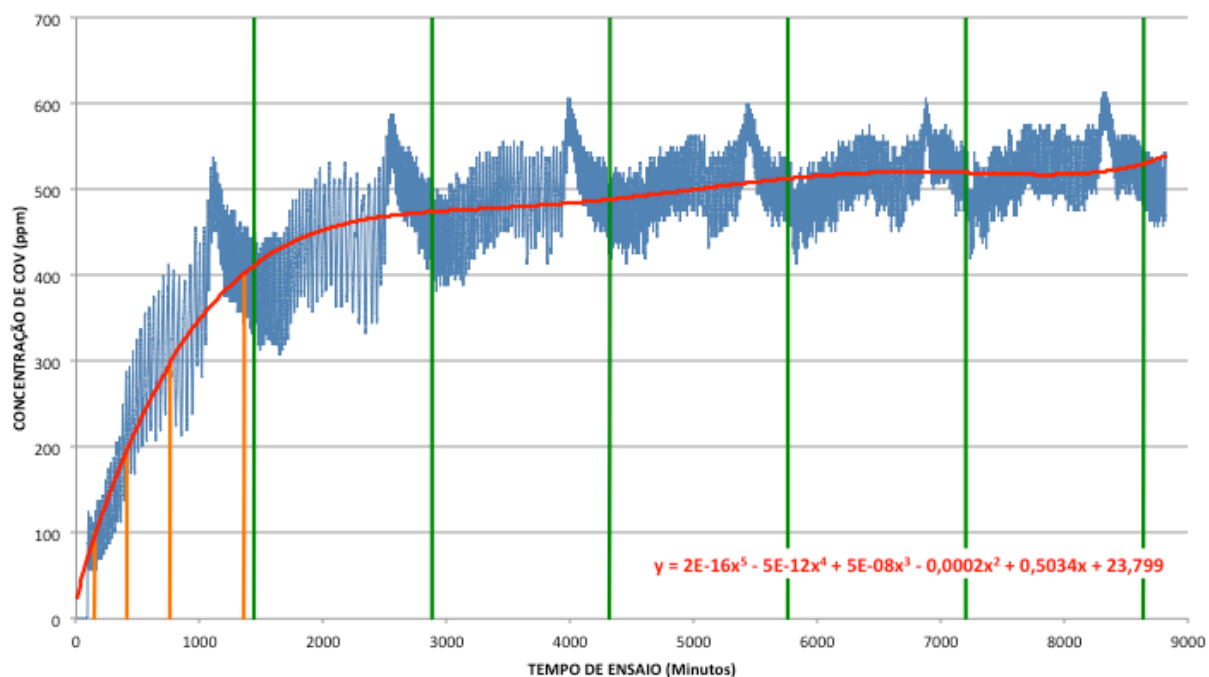


Latossolo Vermelho Escuro (LE) - Saturação Natural com Gasolina e Alcool - CS

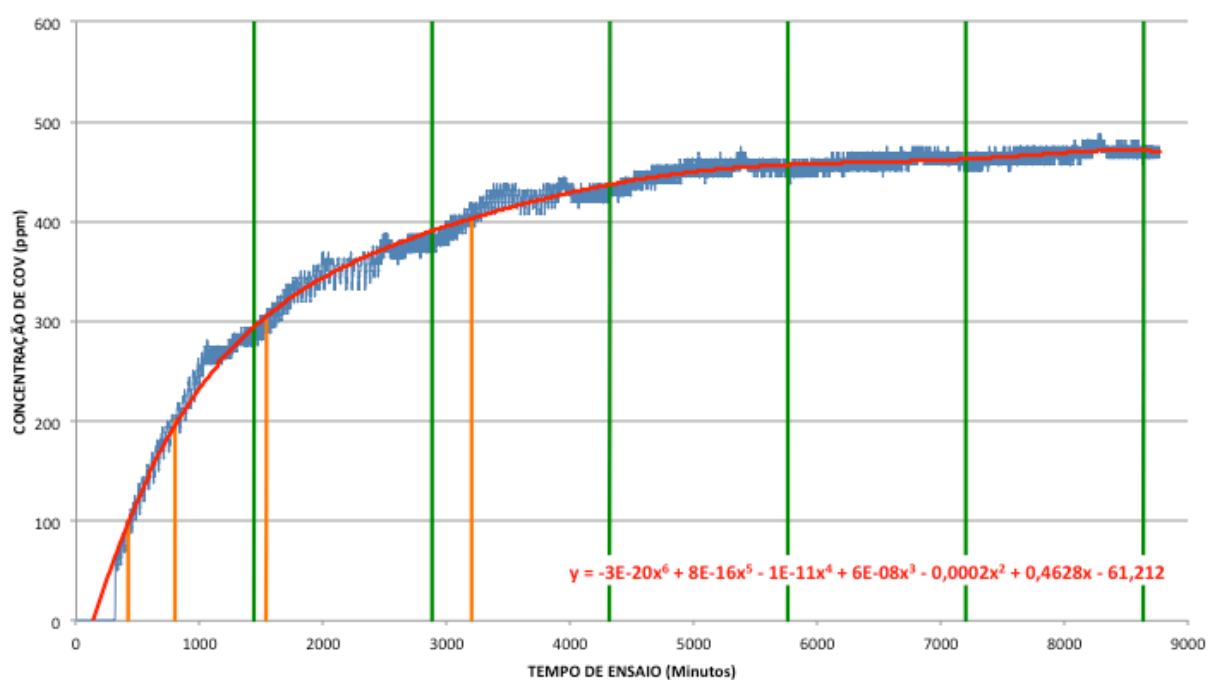


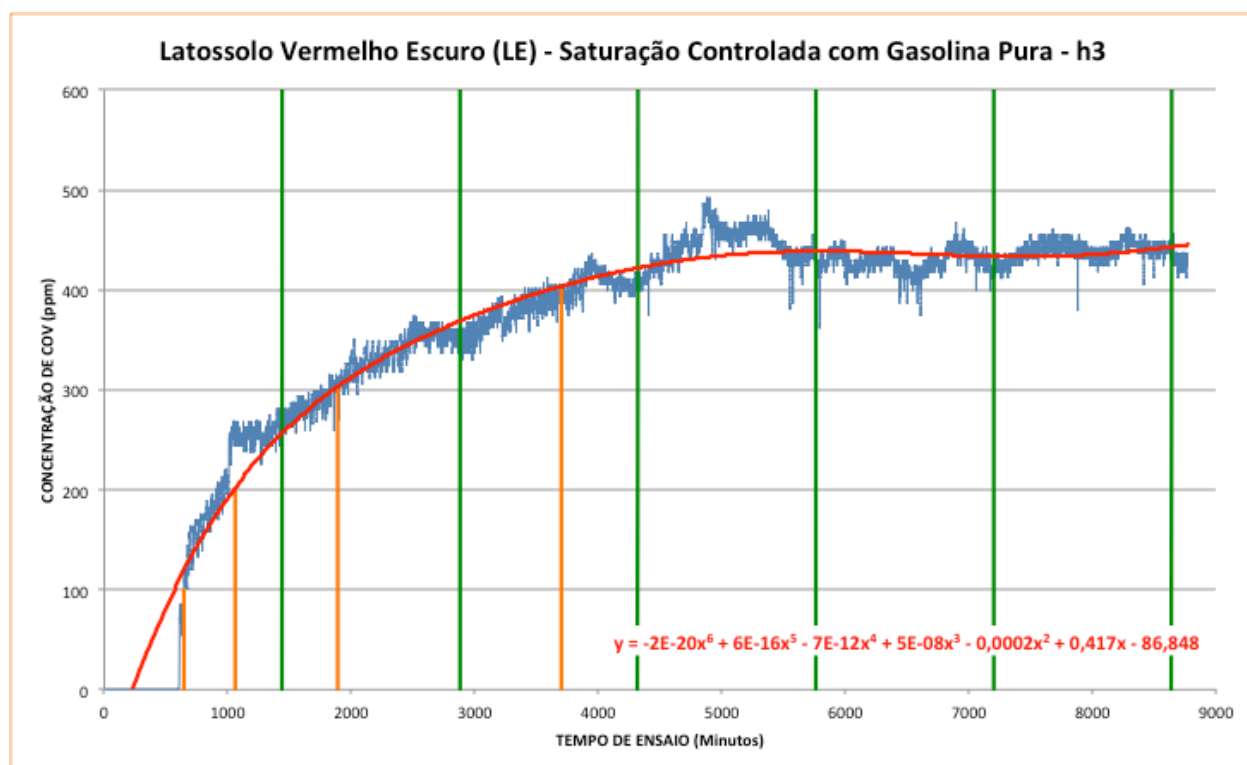
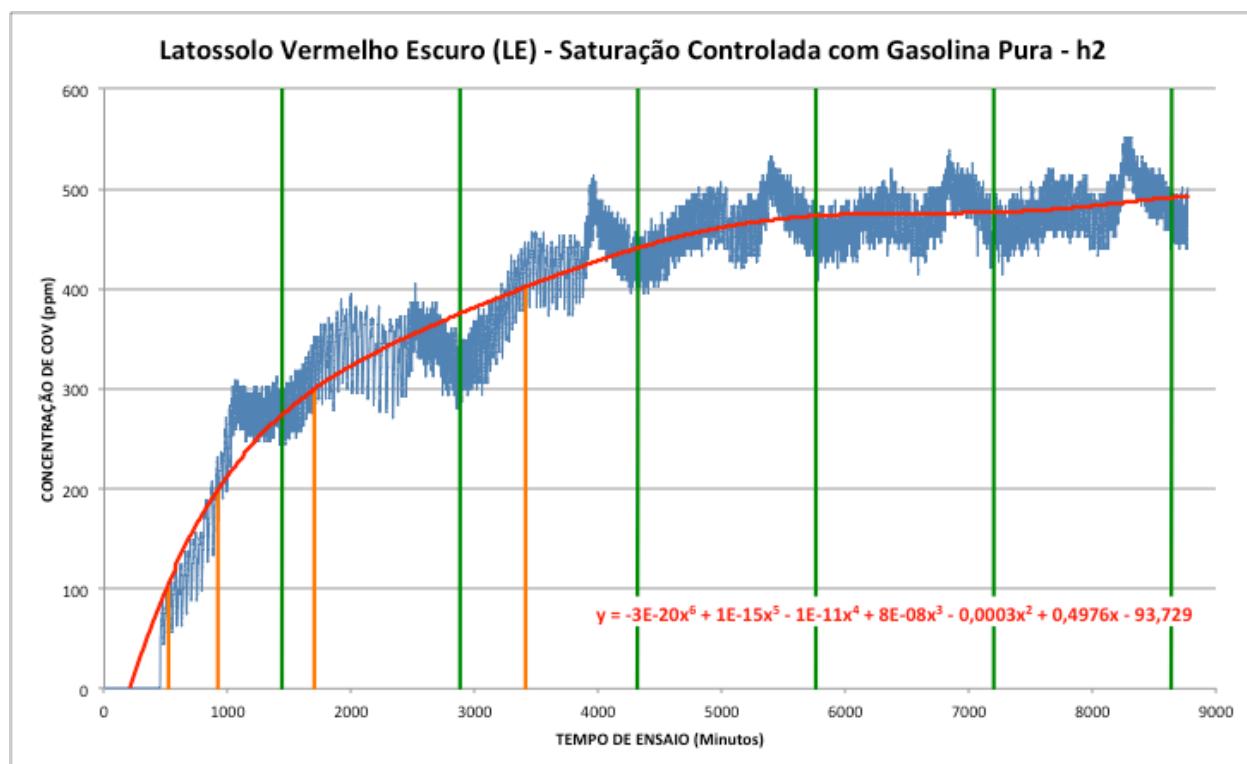


Latossolo Vermelho Escuro (LE) - Saturação Controlada com Gasolina Pura - CI

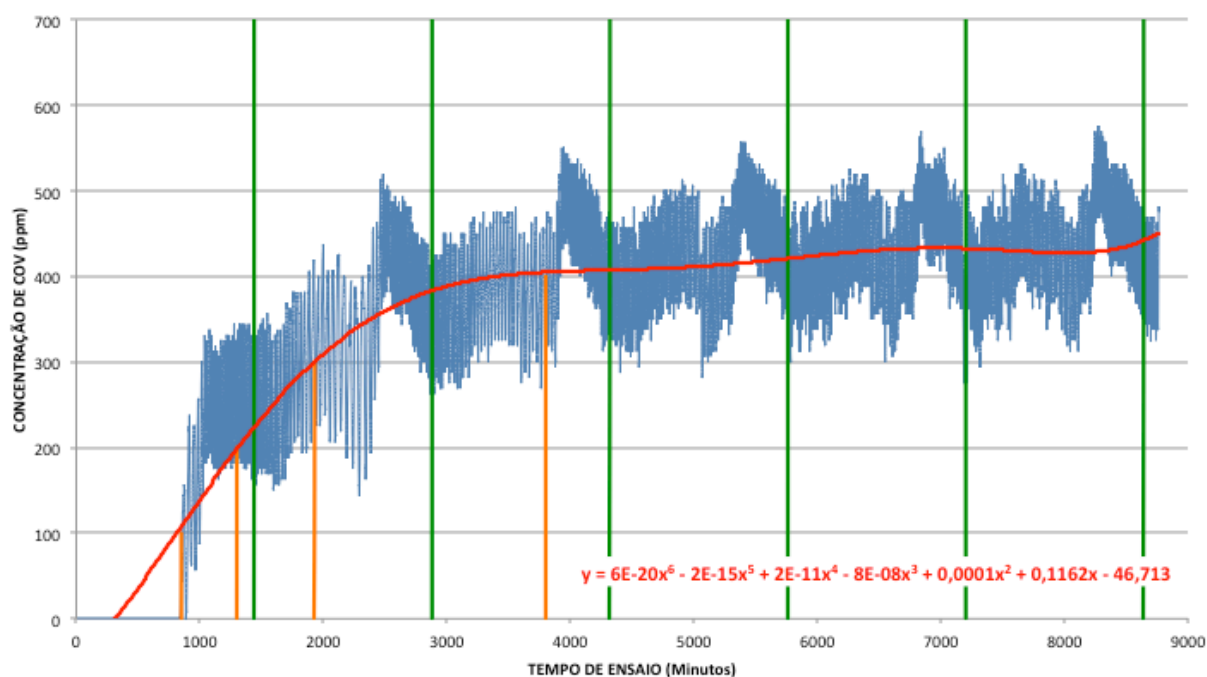


Latossolo Vermelho Escuro (LE) - Saturação Controlada com Gasolina Pura - h1

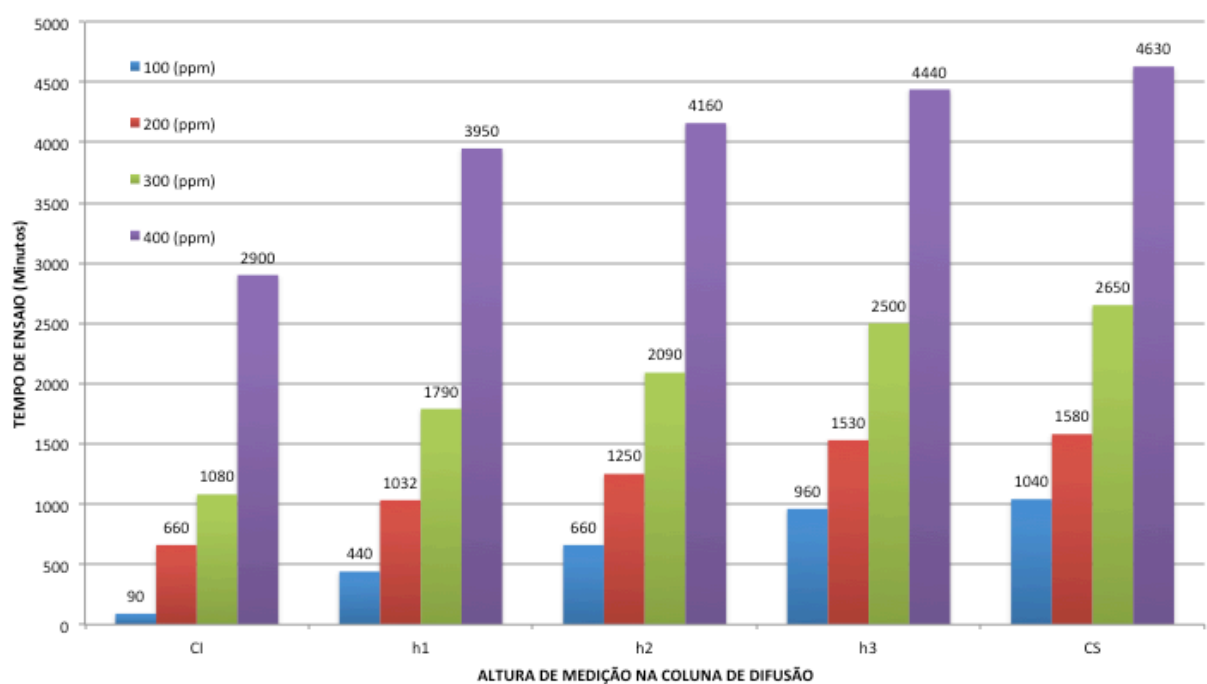


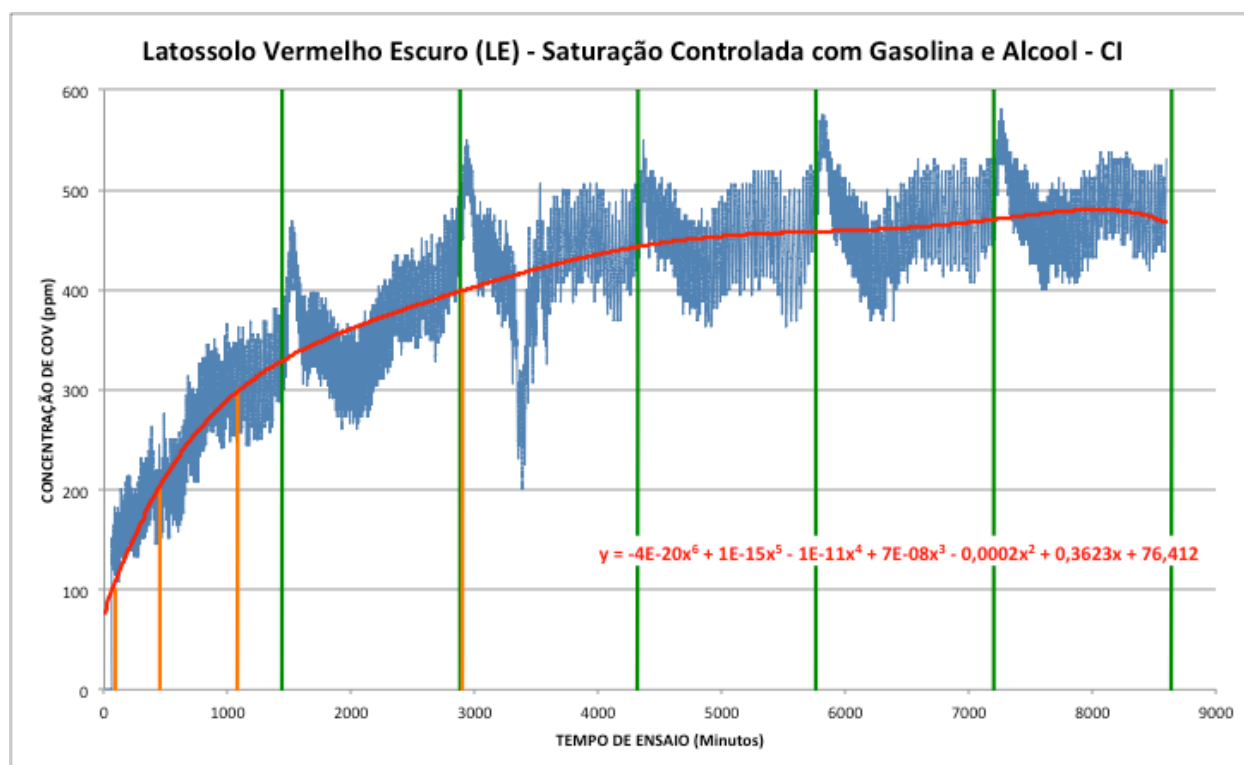
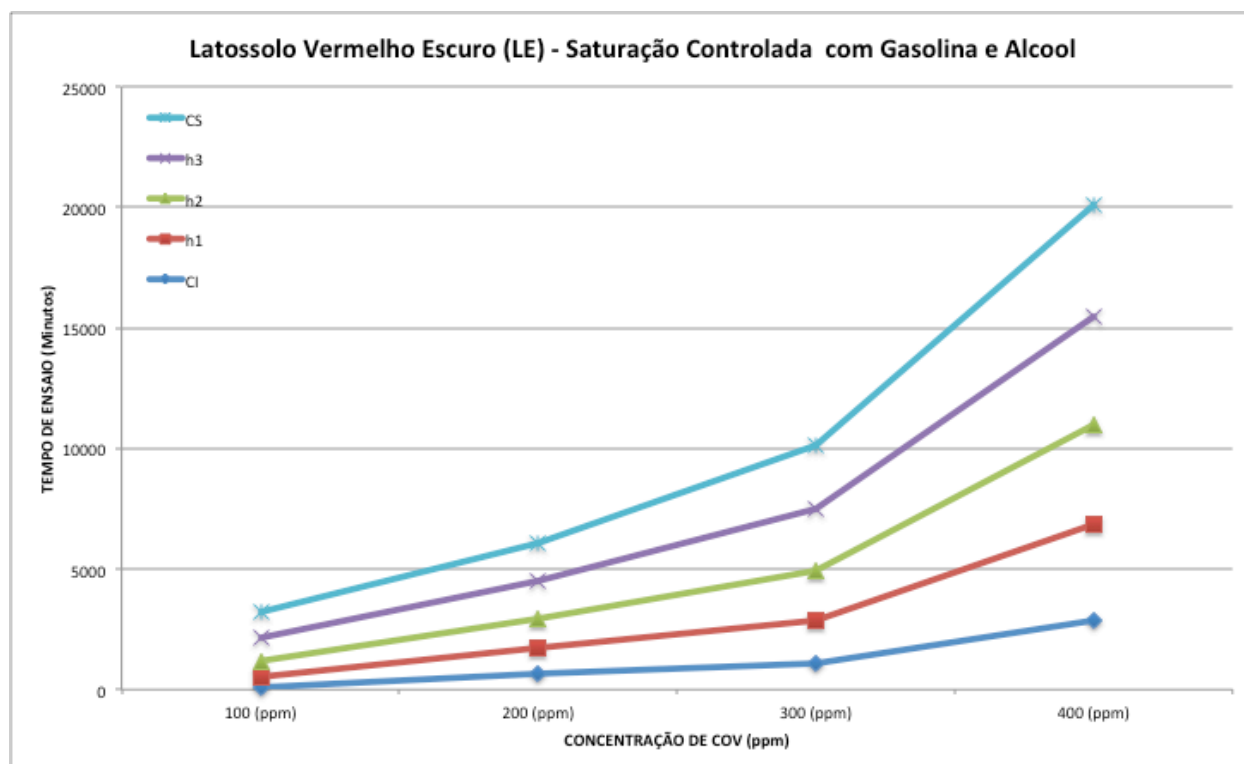


Latossolo Vermelho Escuro (LE) - Saturação Controlada com Gasolina Pura - CS

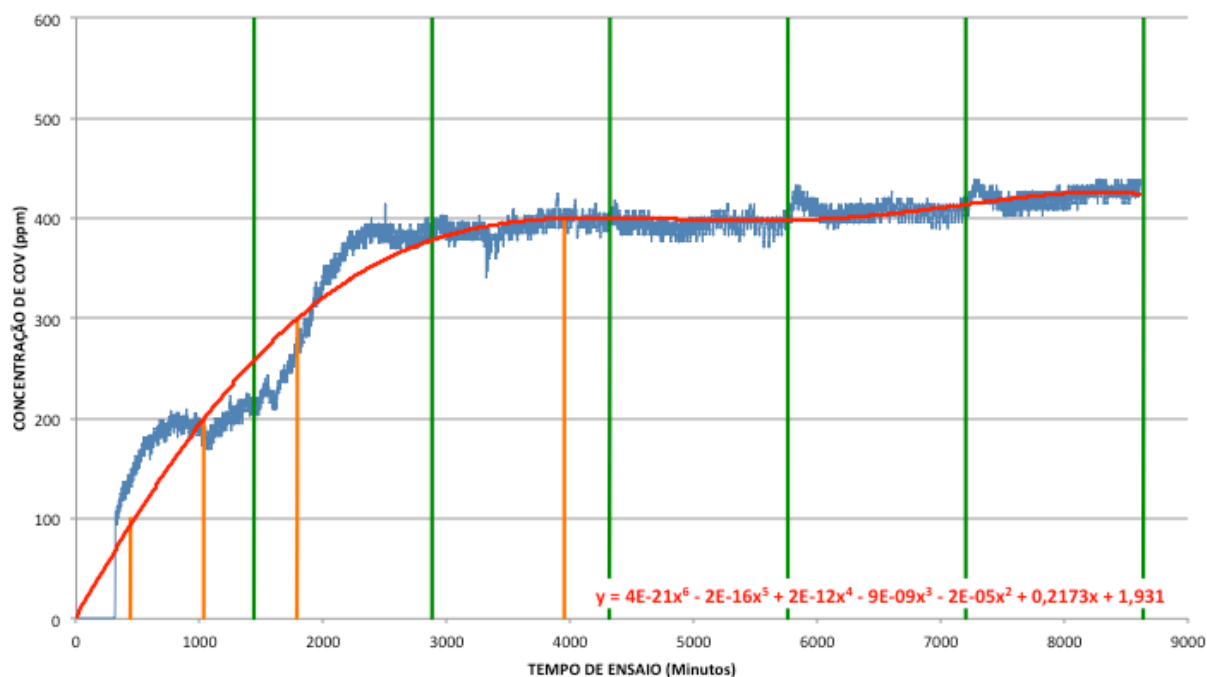


Latossolo Vermelho Escuro (LE) - Saturação Controlada com Gasolina e Alcool

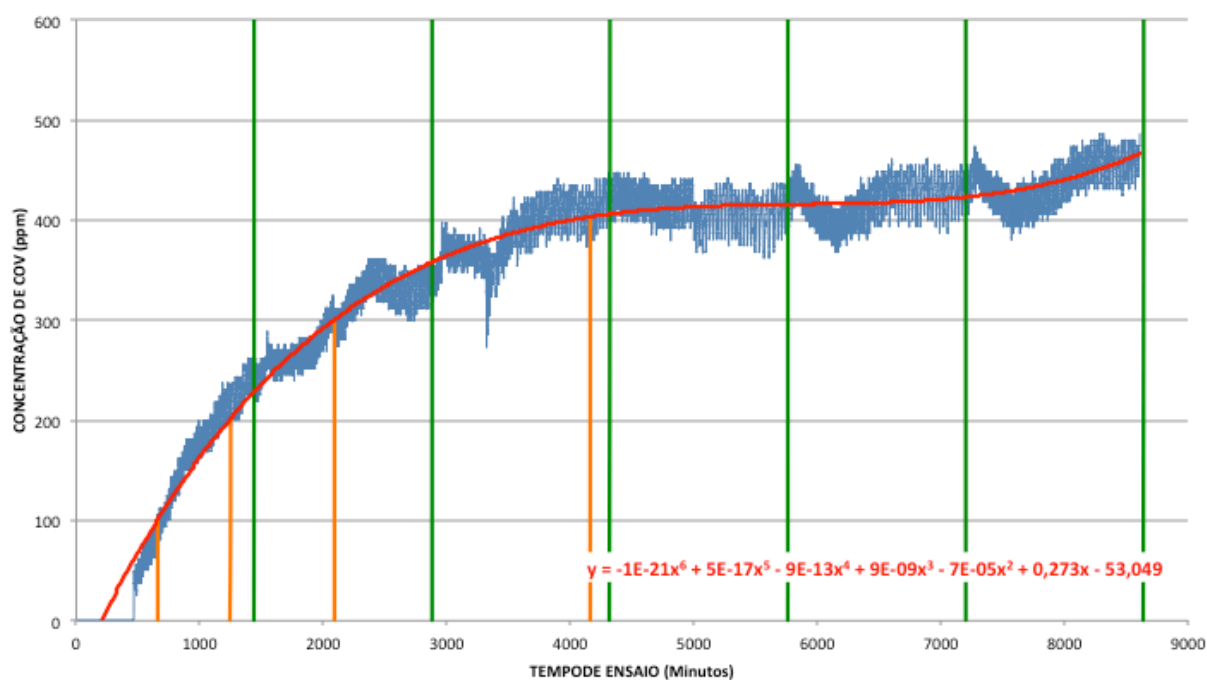


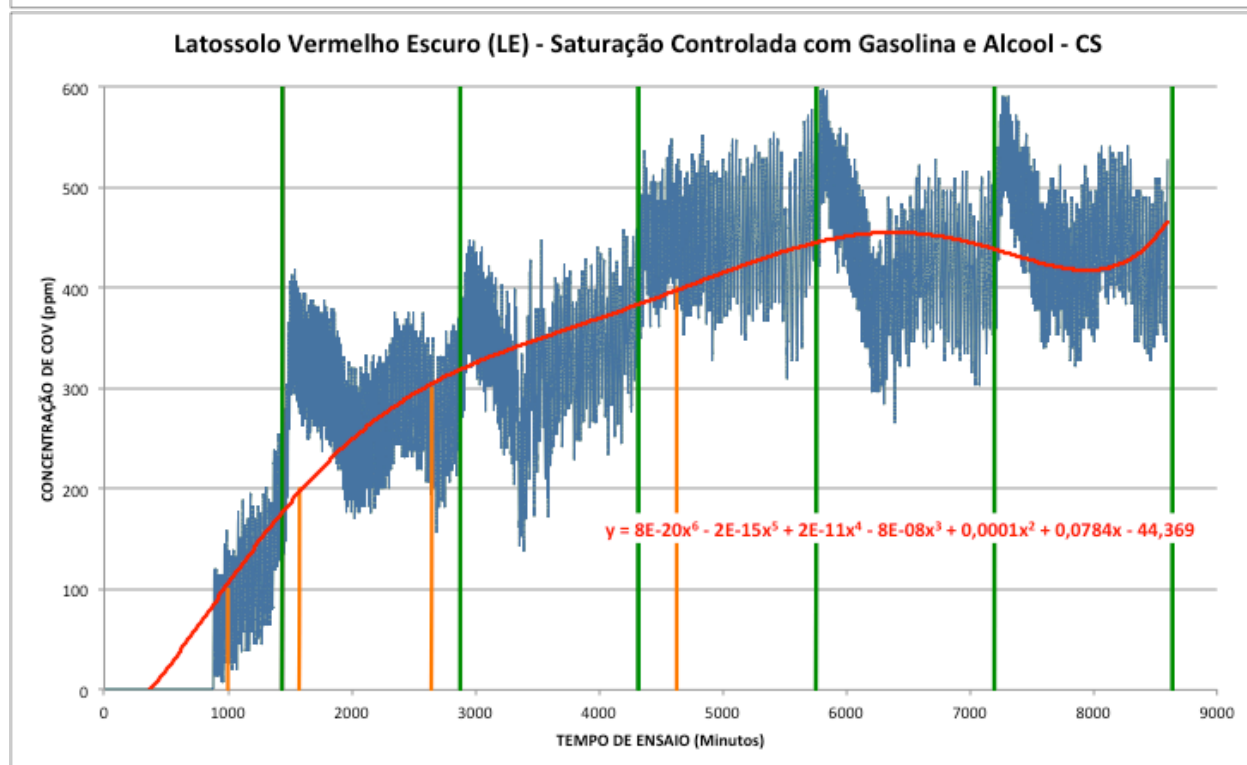
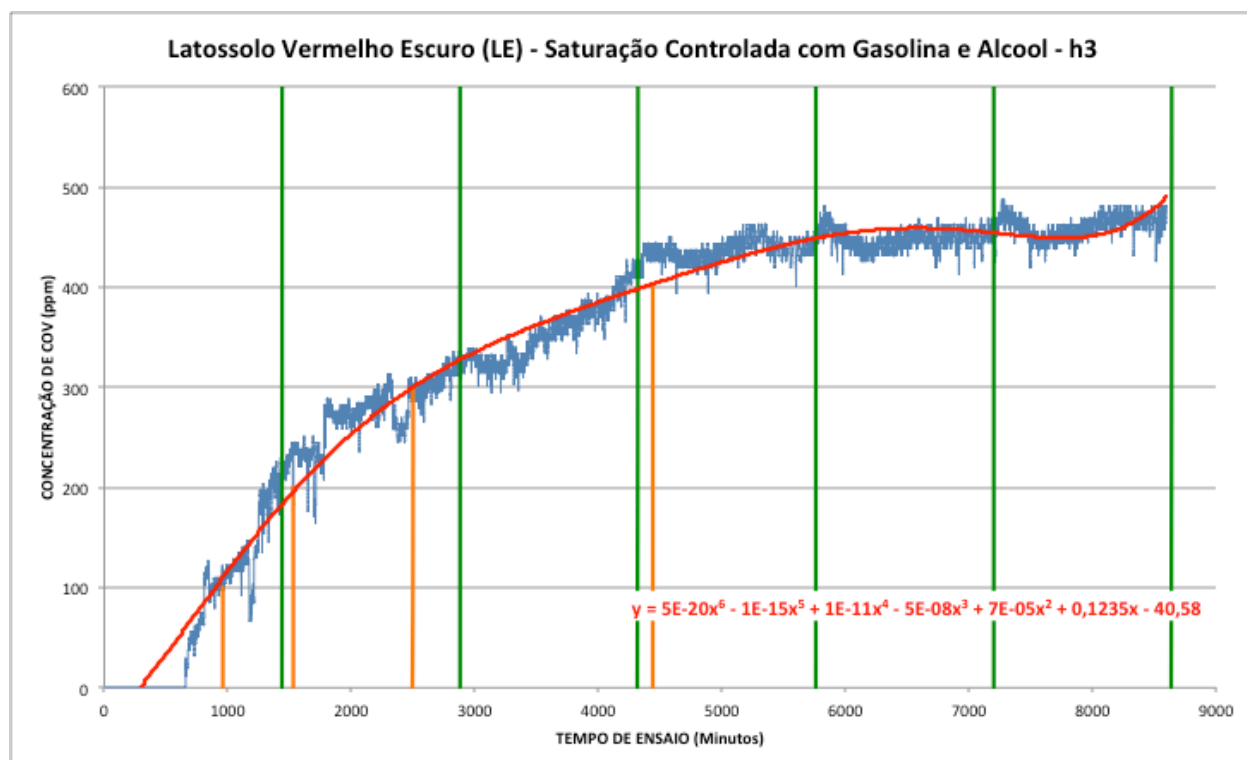


Latossolo Vermelho Escuro (LE) - Saturação Controlada com Gasolina e Alcool - h1



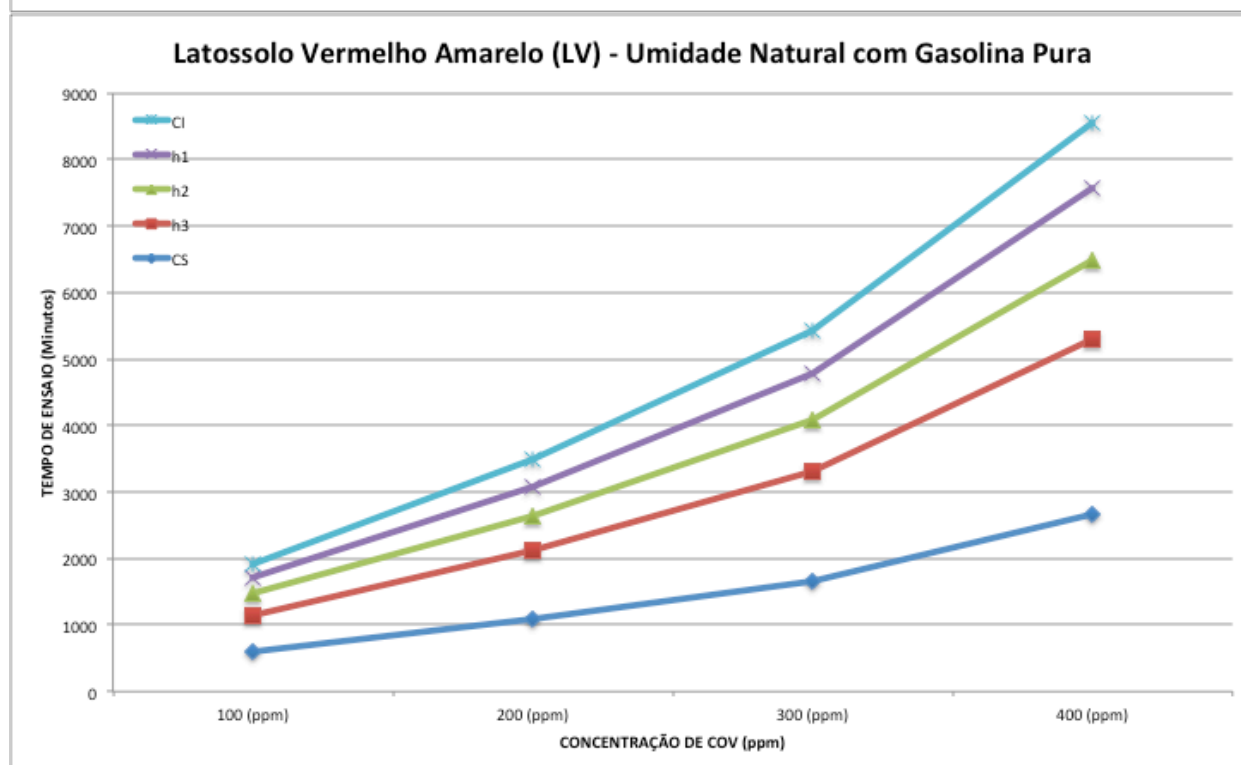
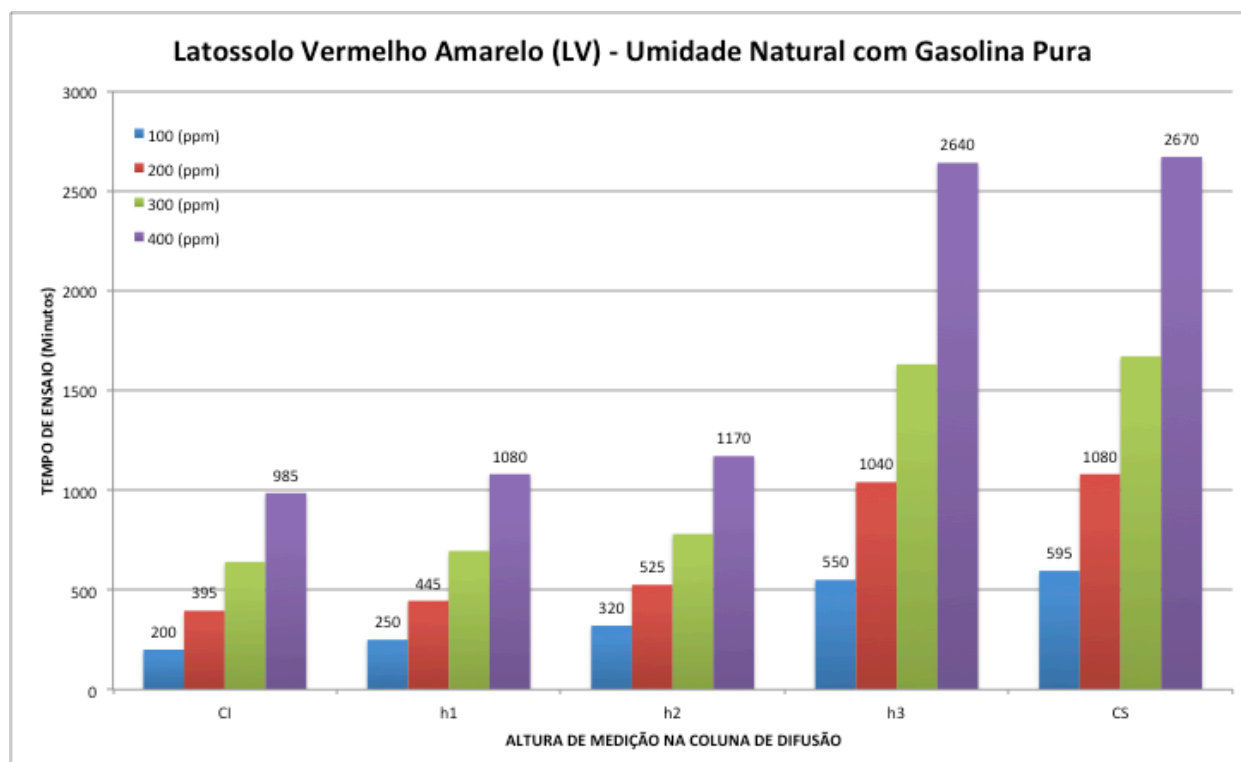
Latossolo Vermelho Escuro (LE) - Saturação Controlada com Gasolina e Alcool - h2



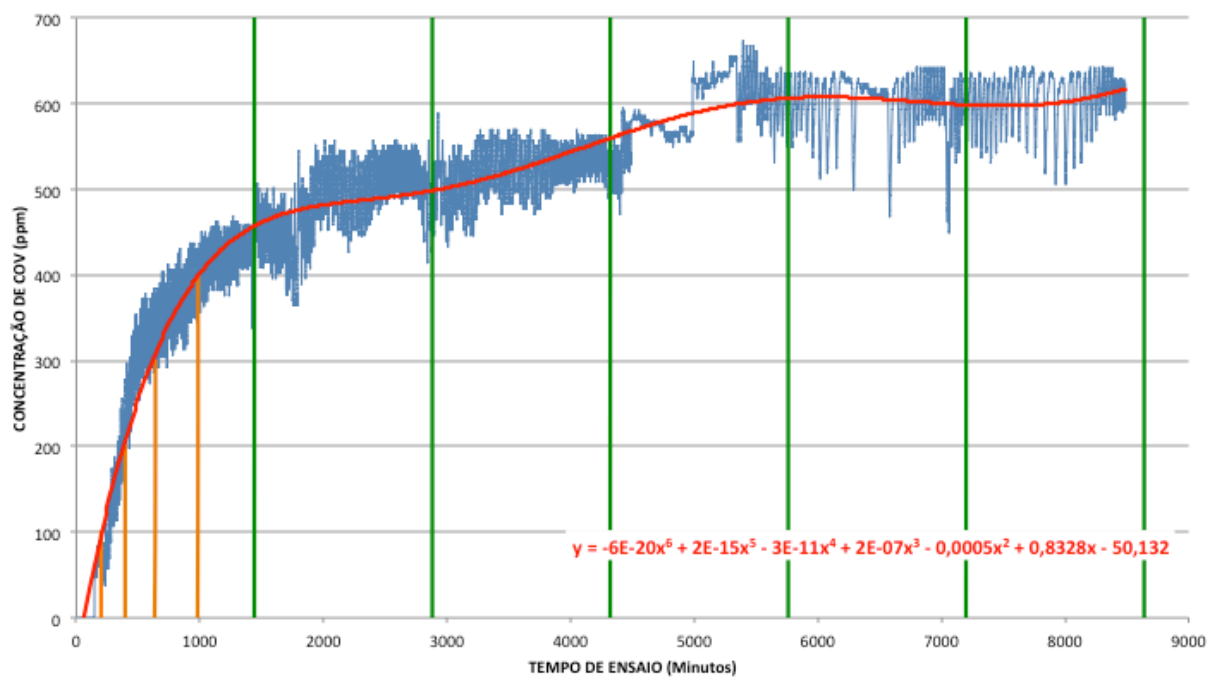


ANEXO 3

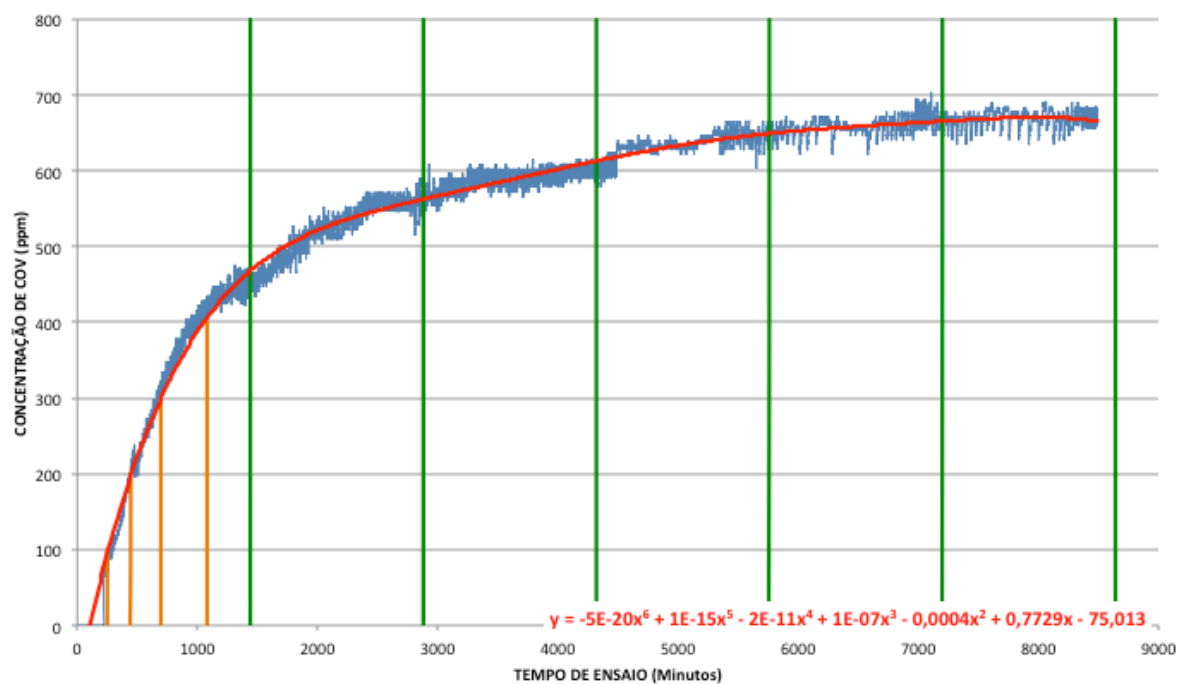
Ensaio em Colunas de Difusão Latossolo Vermelho-Amarelo

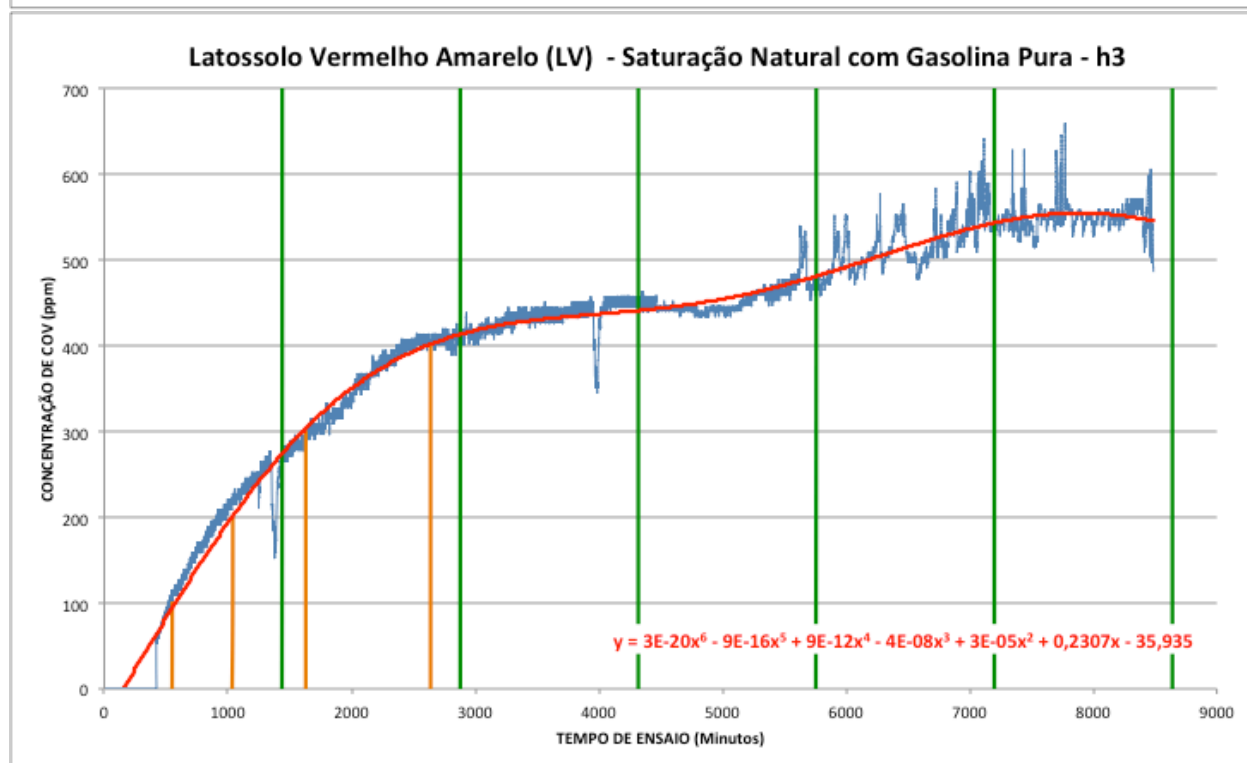
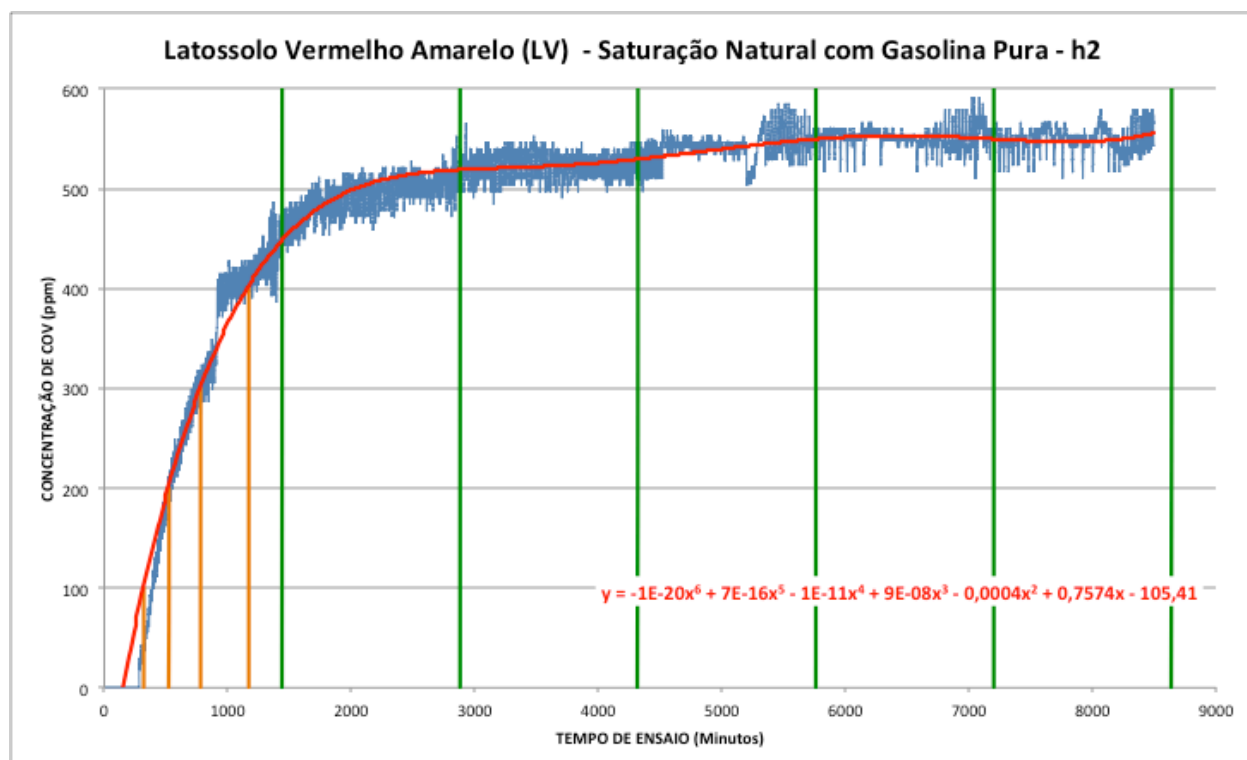


Latossolo Vermelho Amarelo (LV) - Saturação Natural com Gasolina Pura - CI

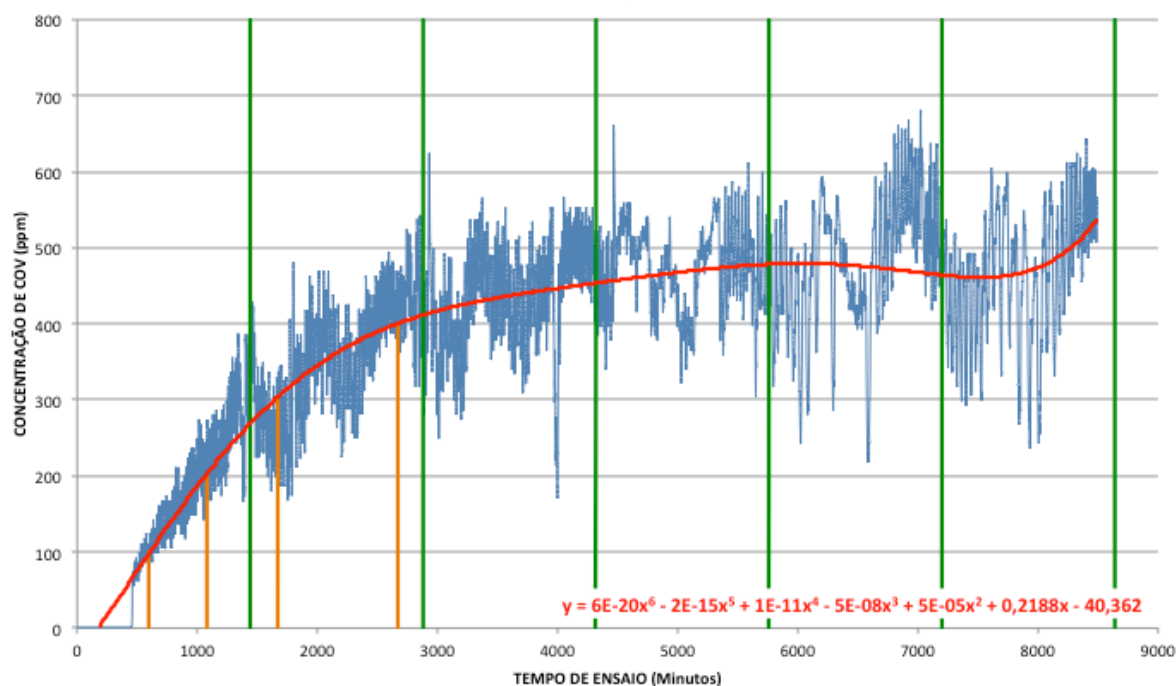


Latossolo Vermelho Amarelo (LV) - Saturação Natural com Gasolina Pura - h1

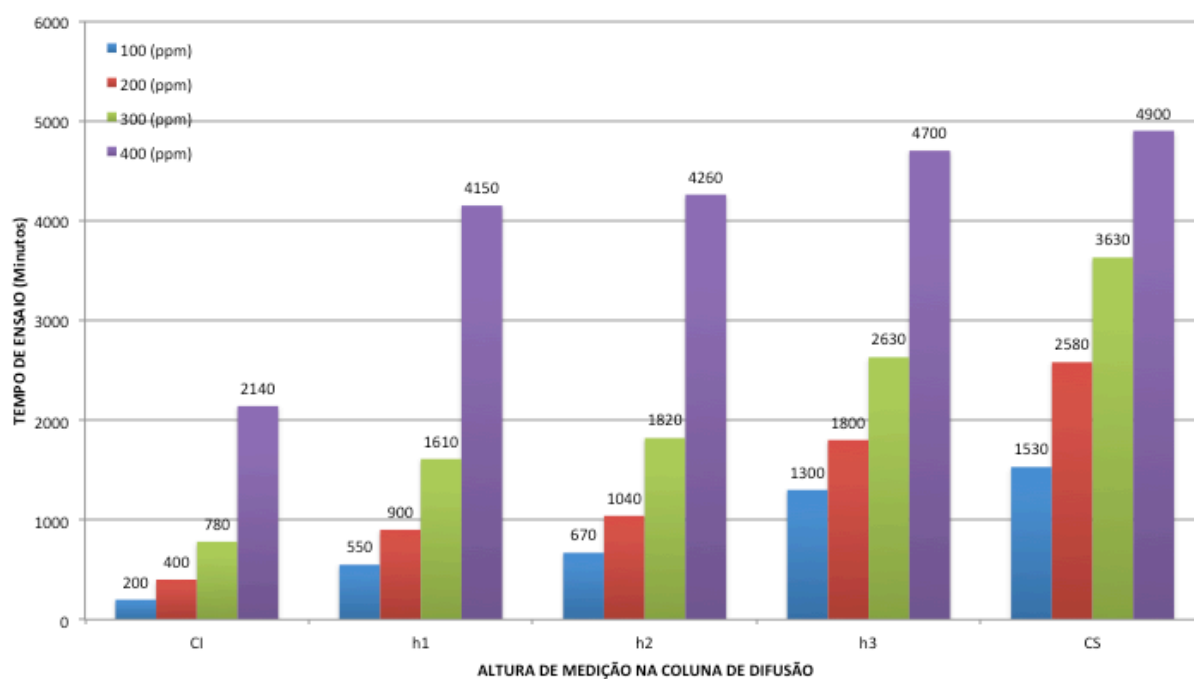


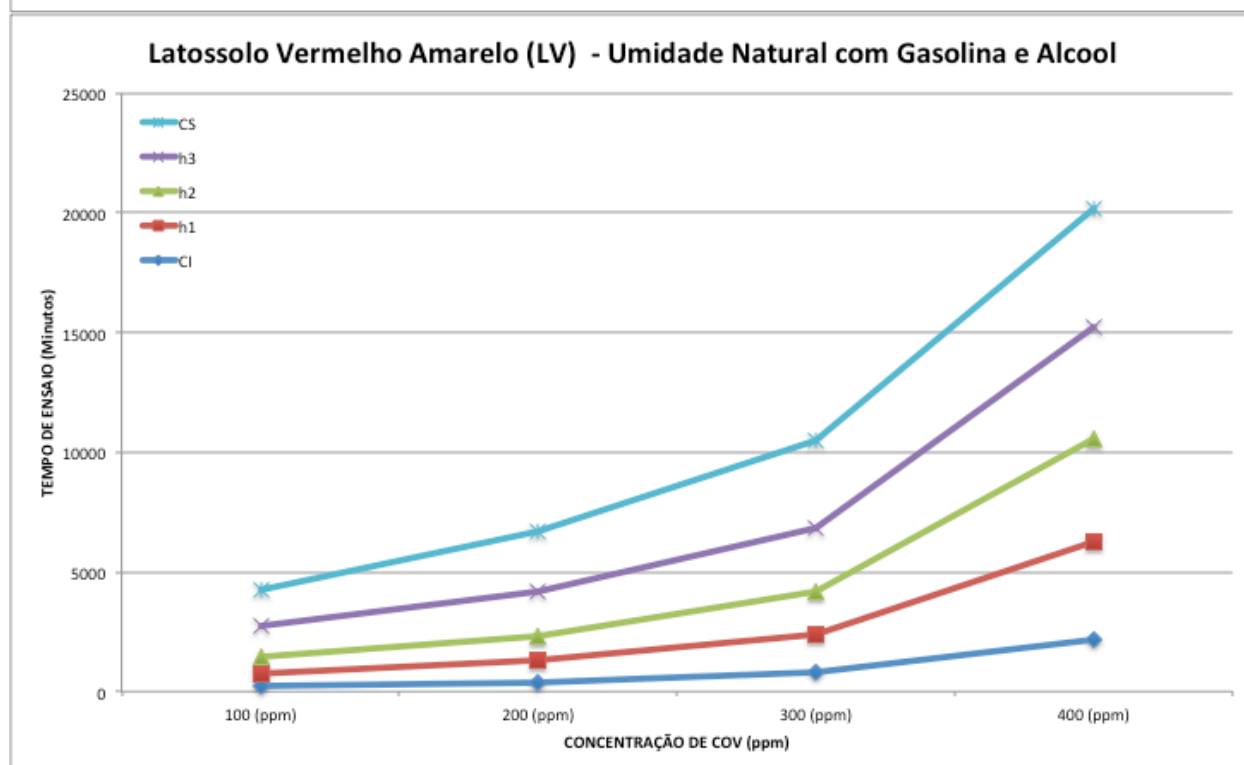
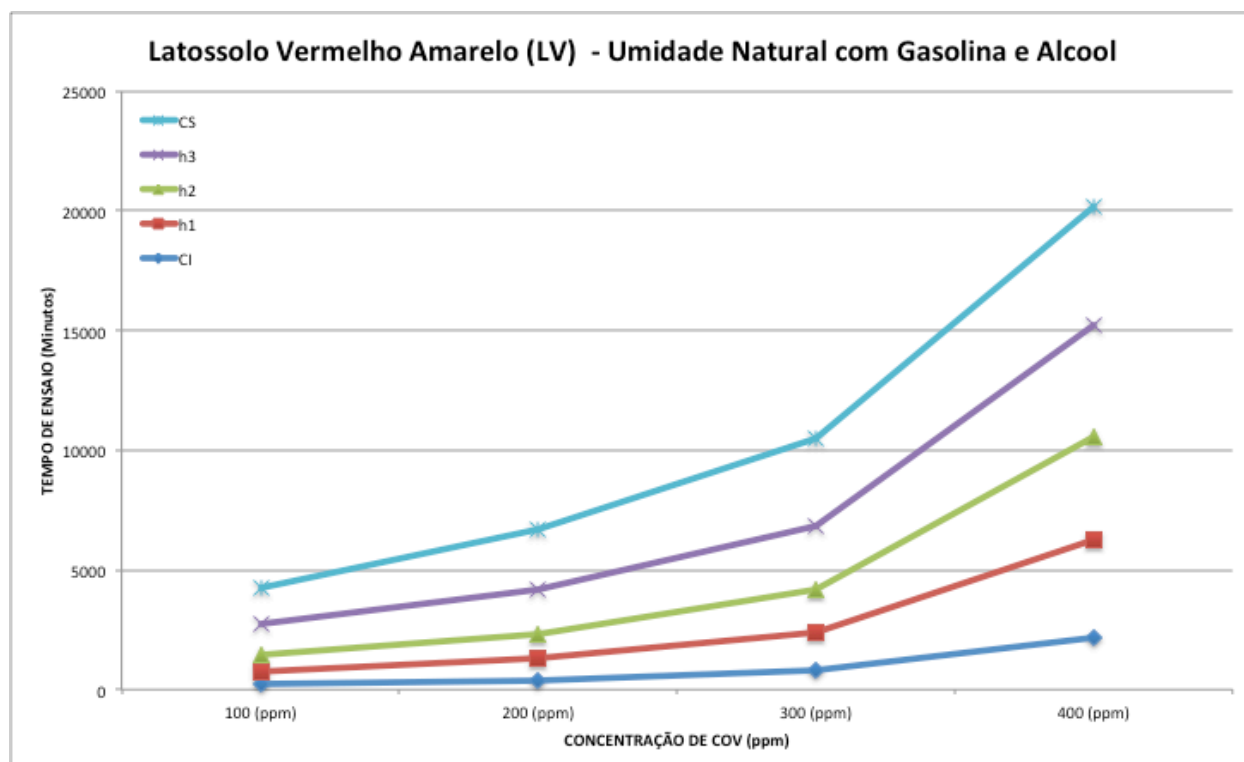


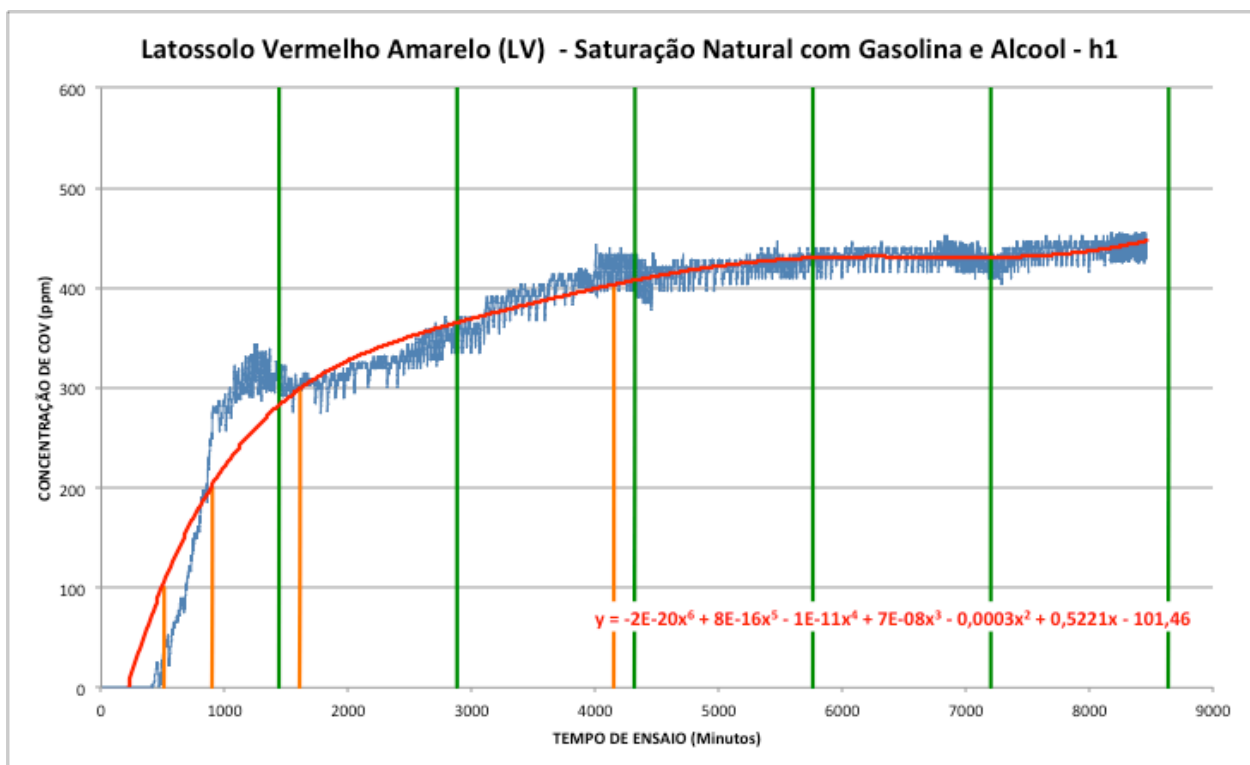
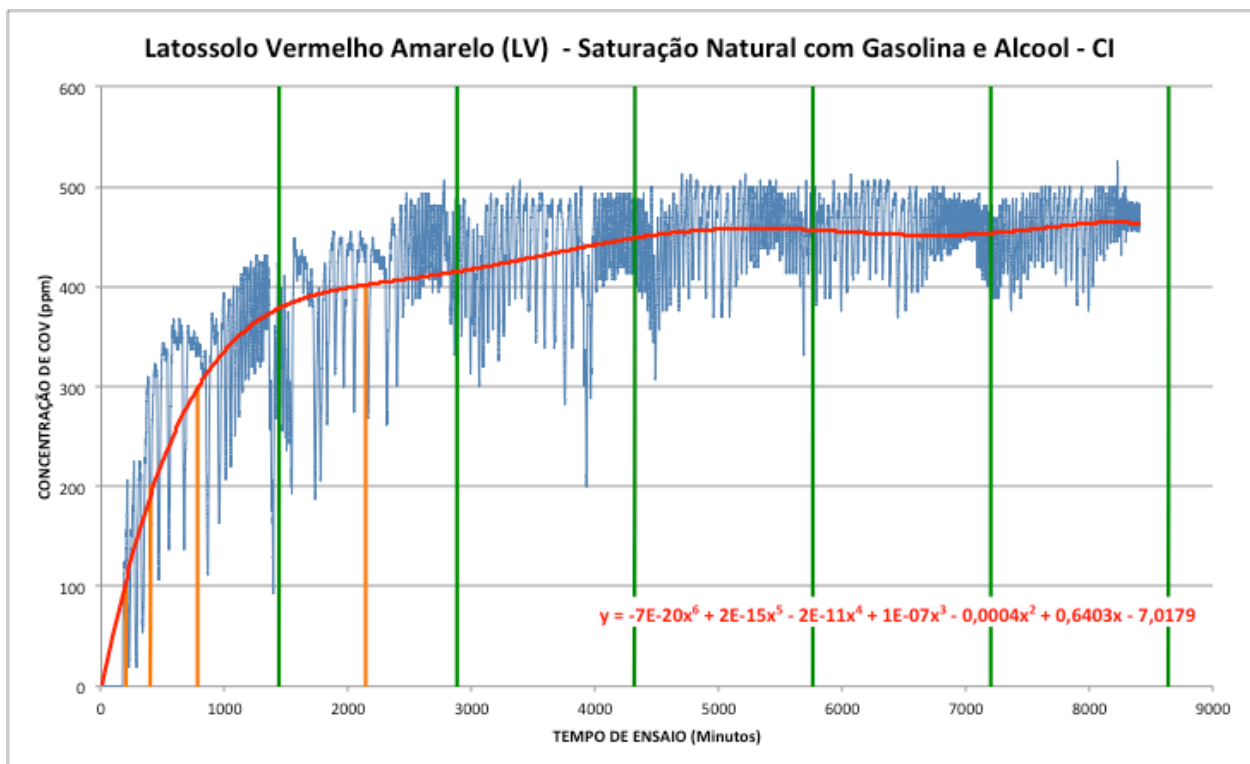
Latossolo Vermelho Amarelo (LV) - Saturação Natural com Gasolina Pura - CS

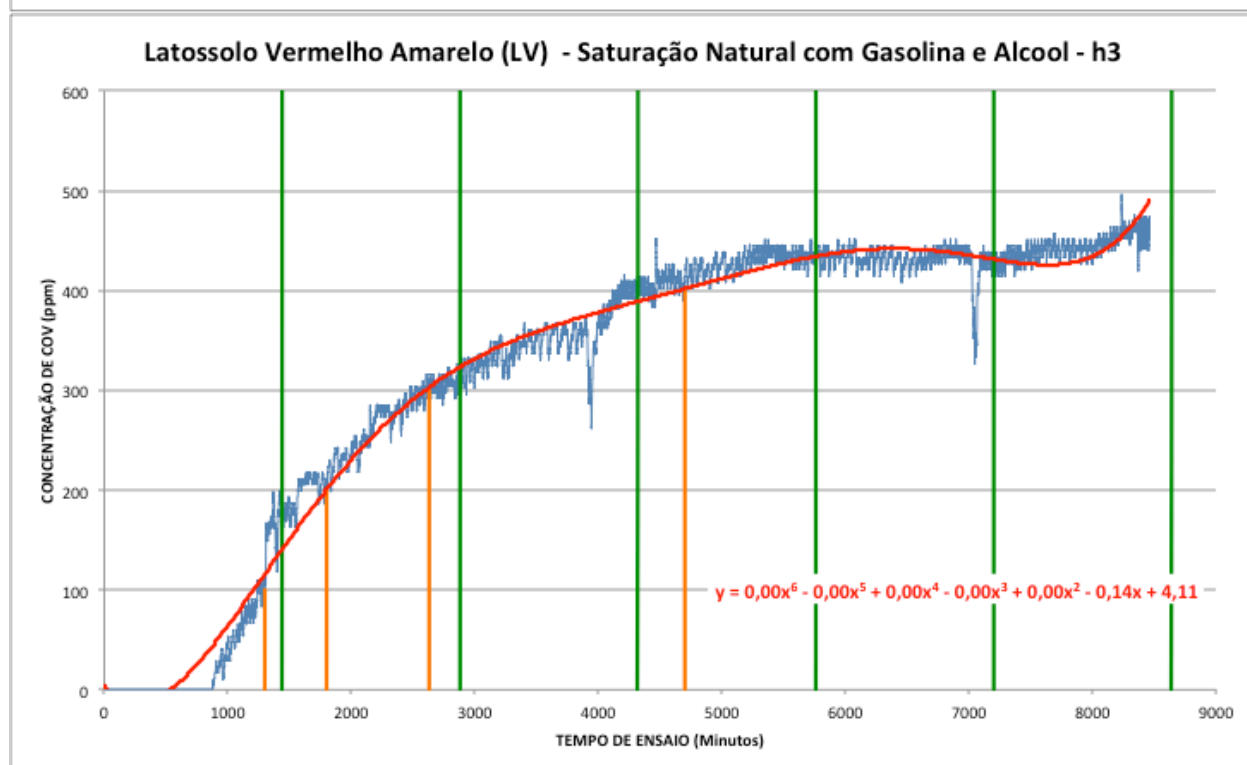
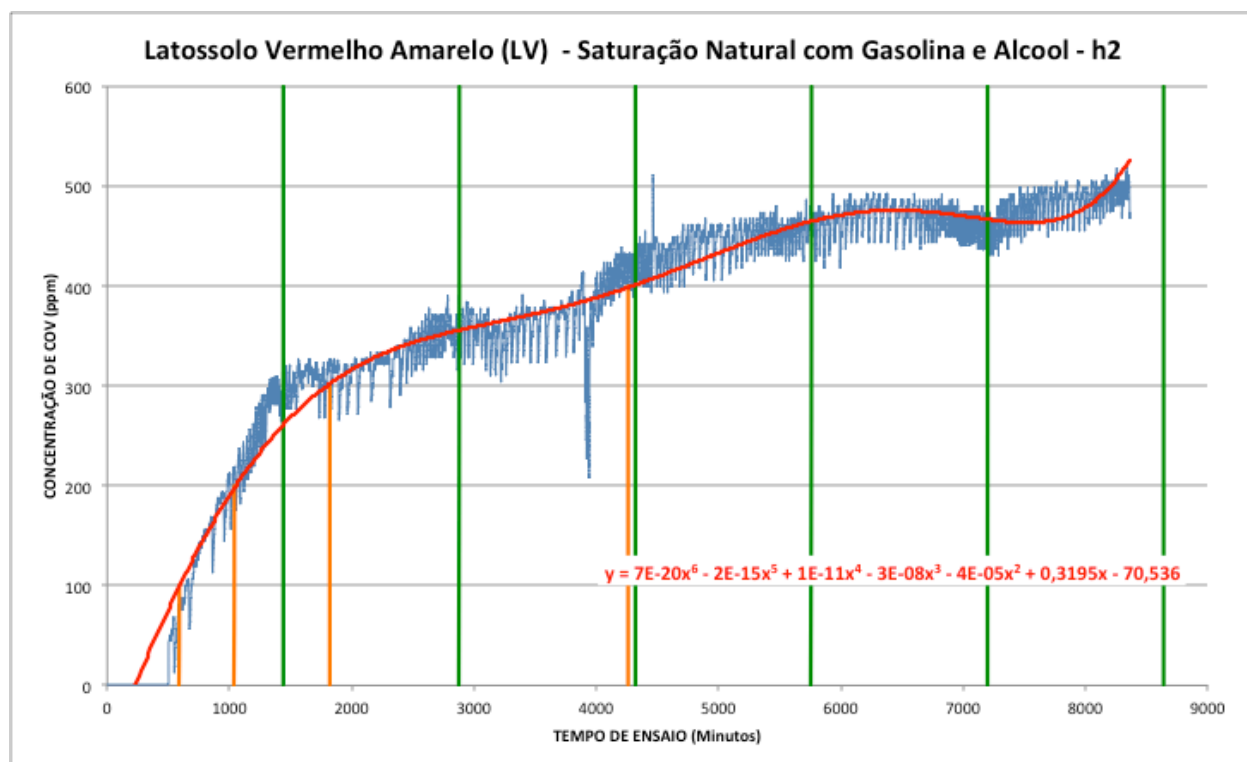


Latossolo Vermelho Amarelo (LV) - Umidade Natural com Gasolina e Alcool

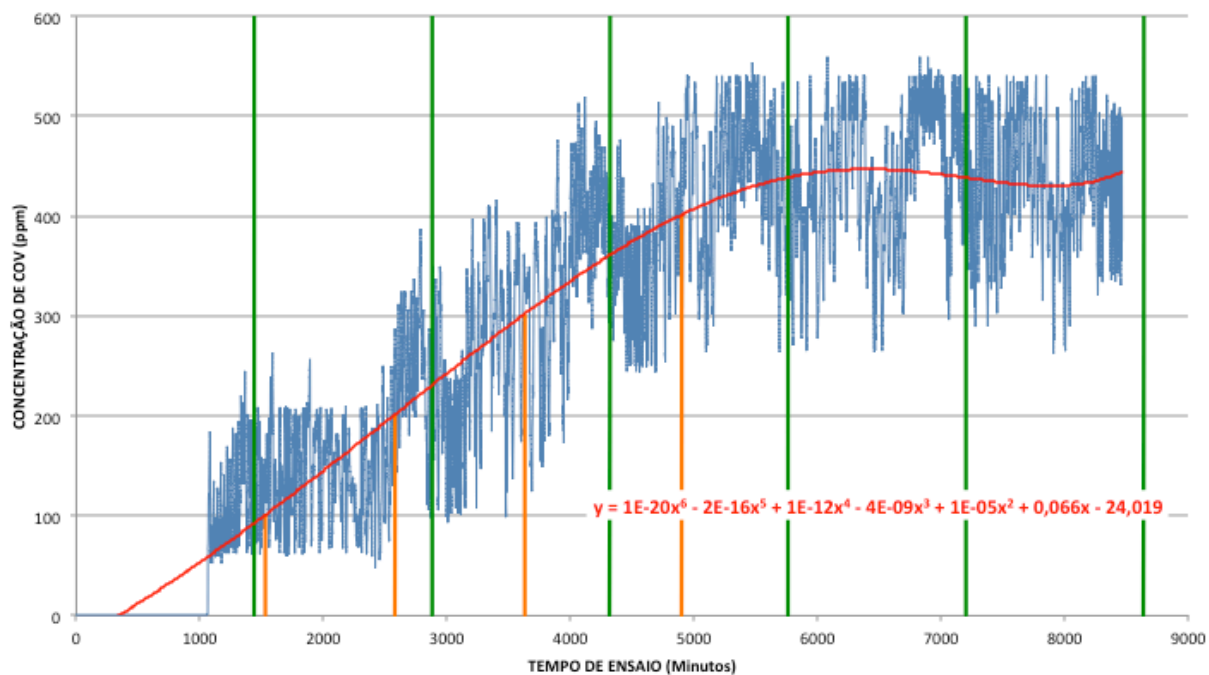




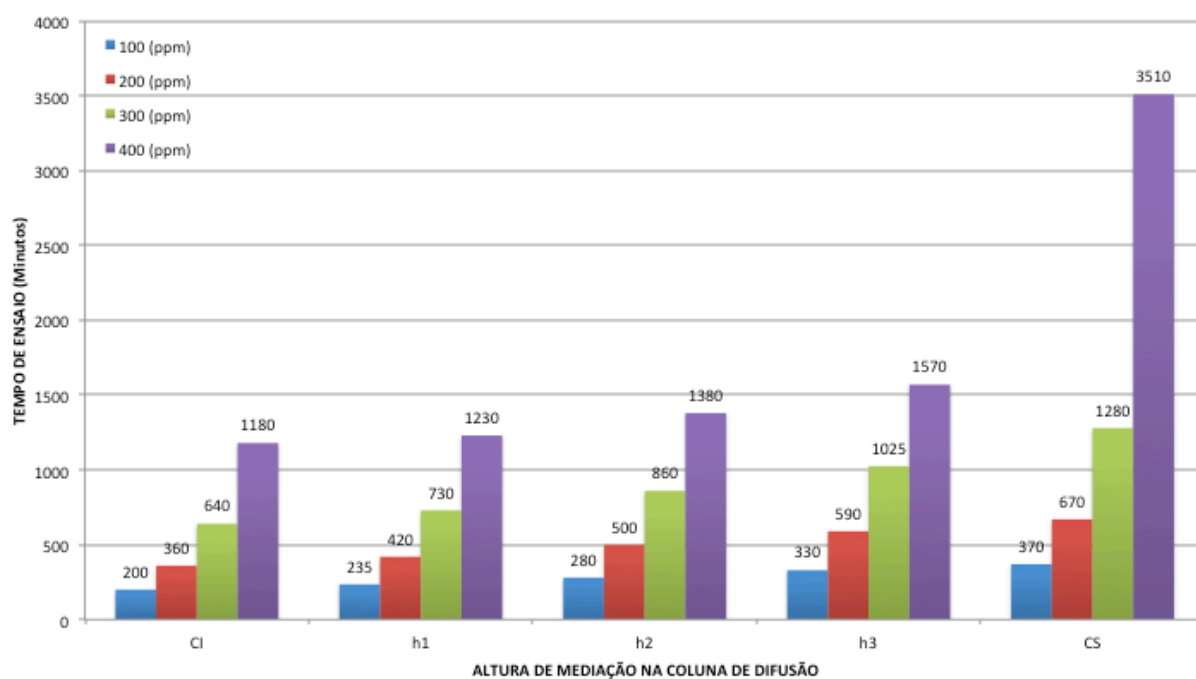


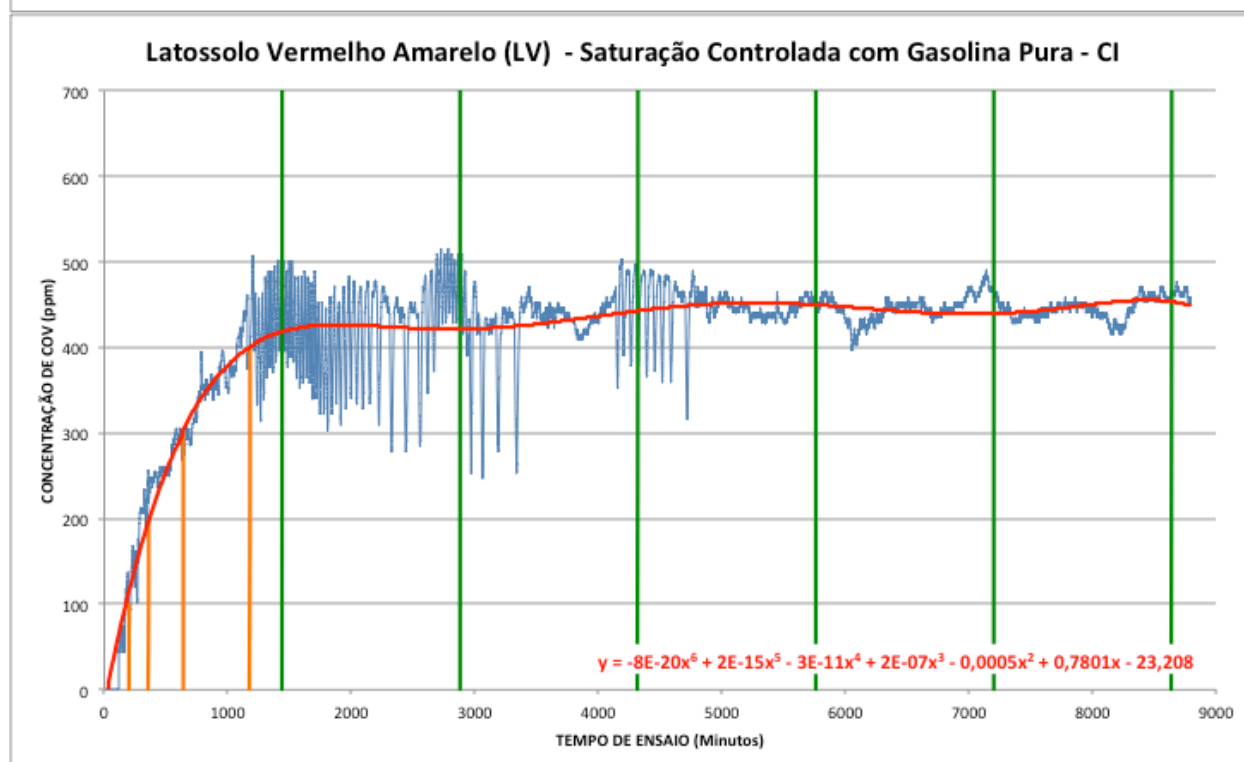
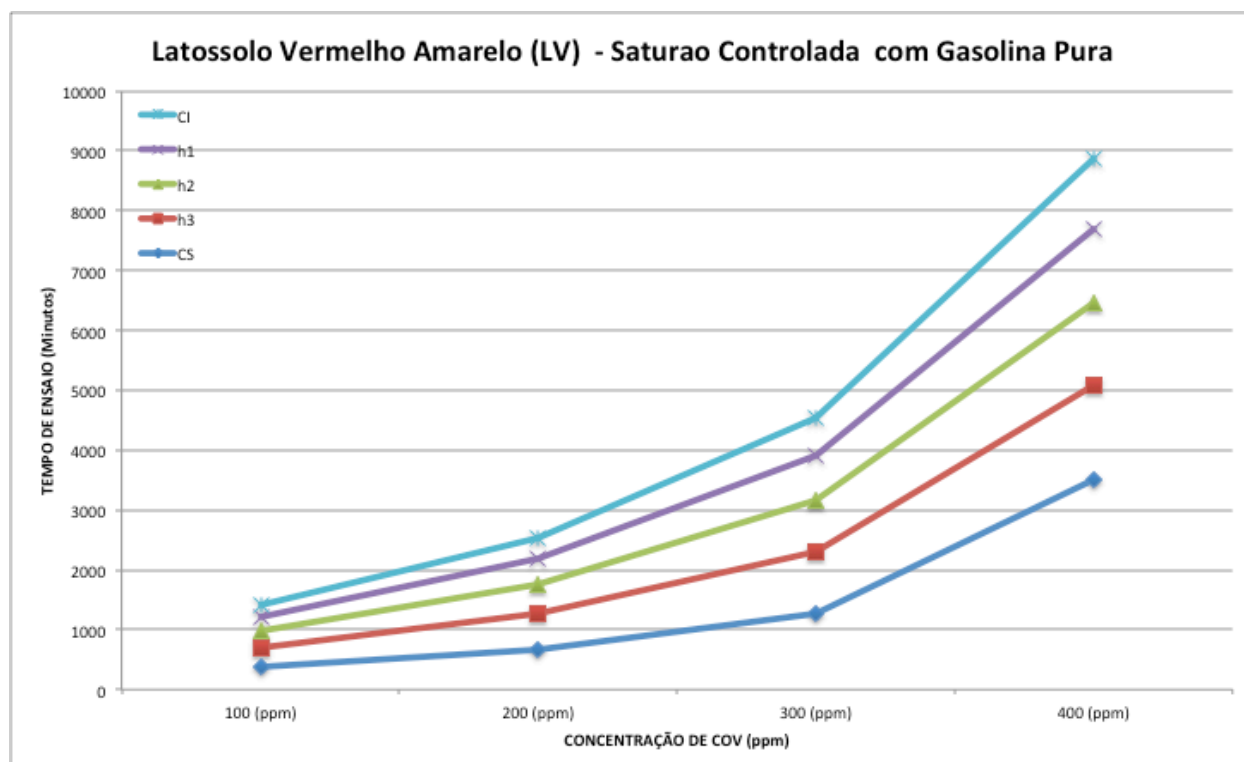


Latossolo Vermelho Amarelo (LV) - Saturação Natural com Gasolina e Alcool - CS

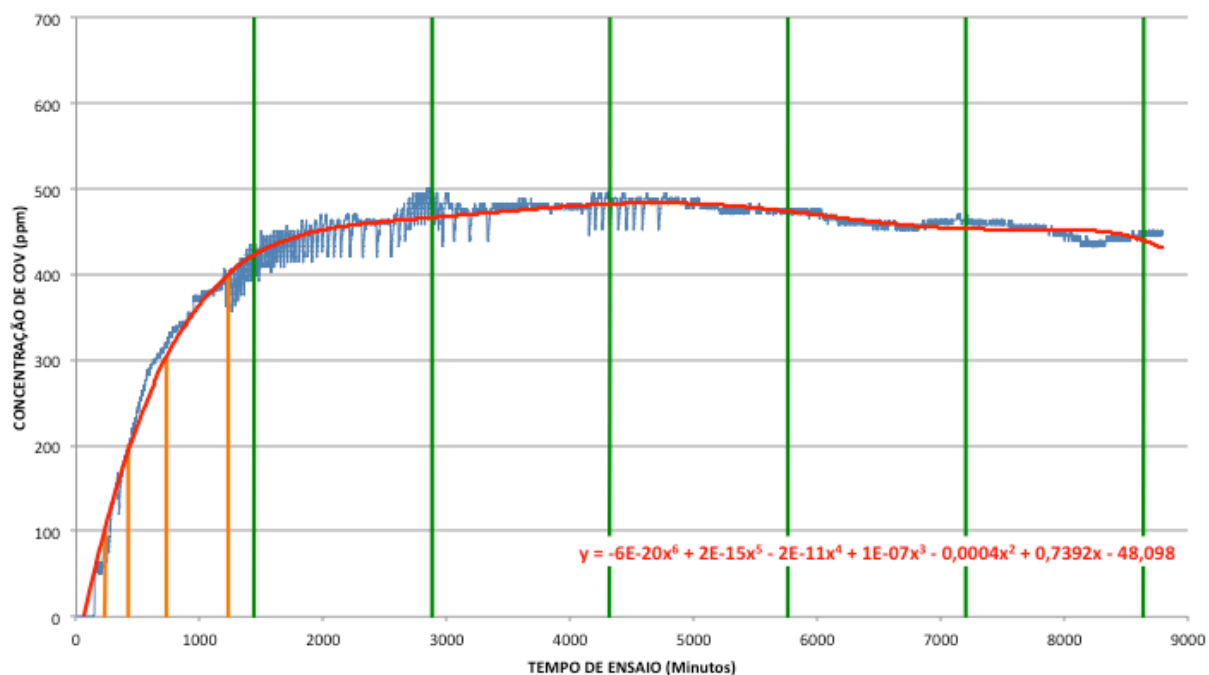


Latossolo Vermelho Amarelo (LV) - Saturação Controlada com Gasolina Pura

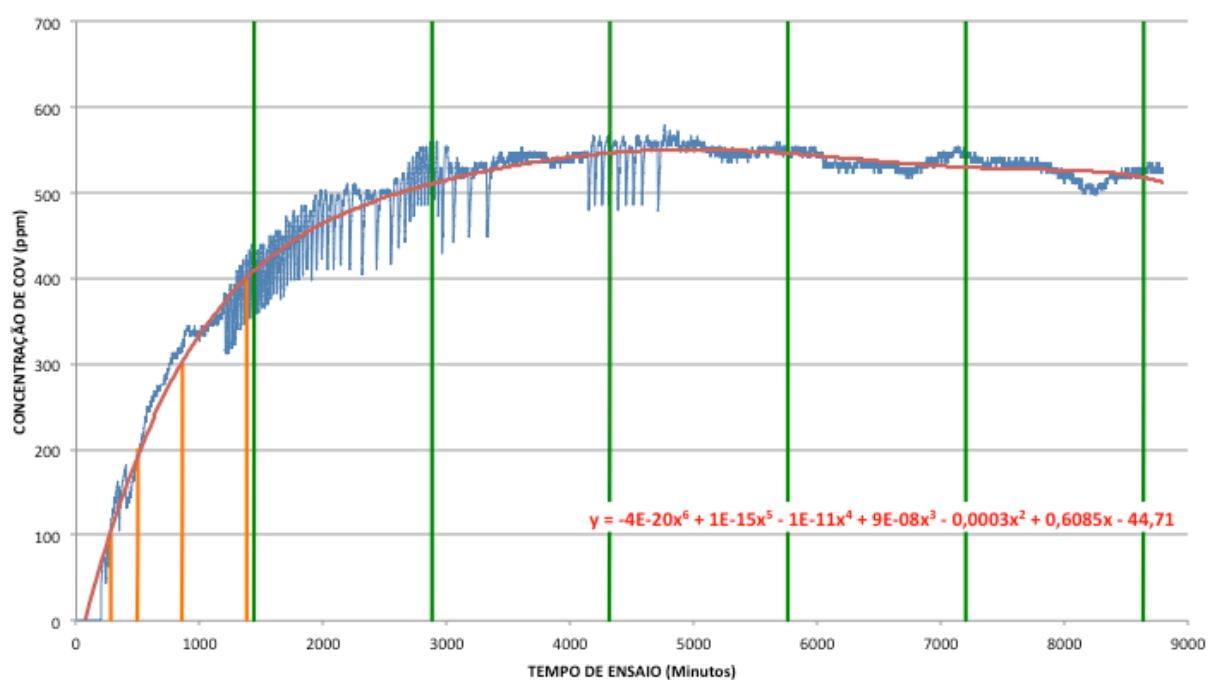


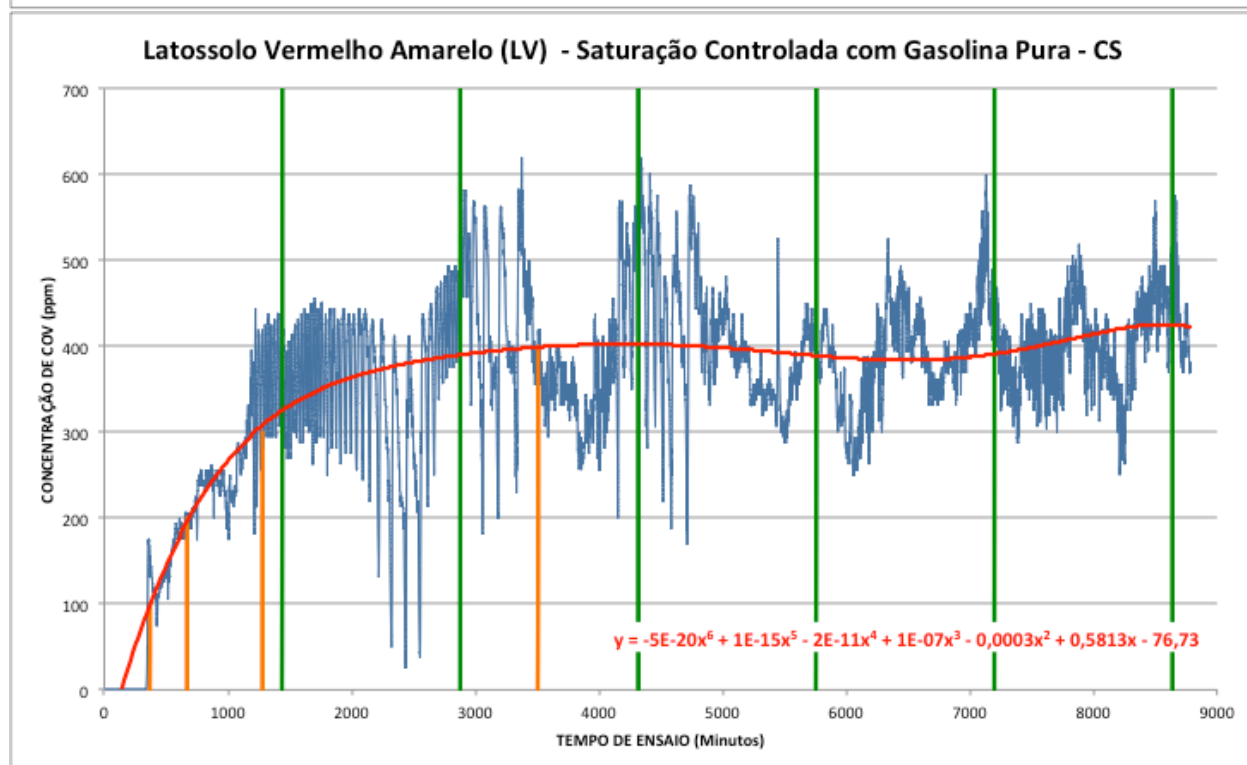
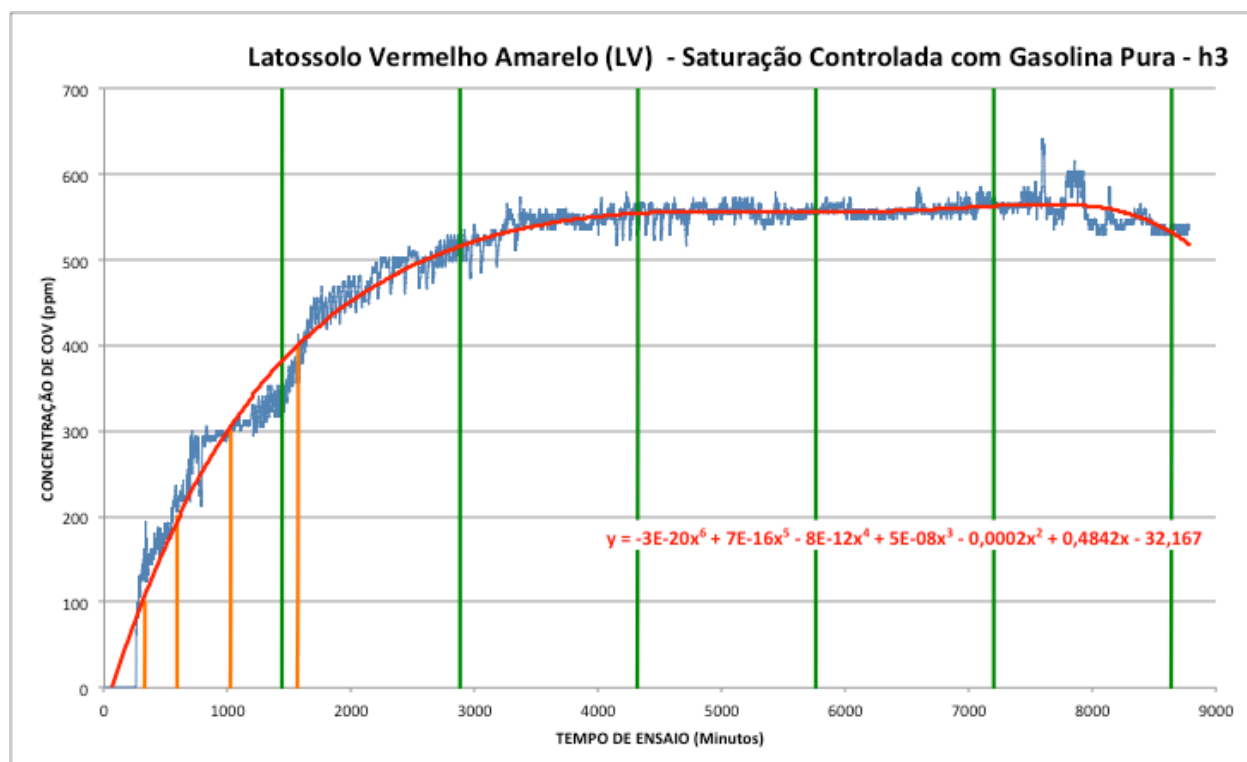


Latossolo Vermelho Amarelo (LV) - Saturação Controlada com Gasolina Pura - h1

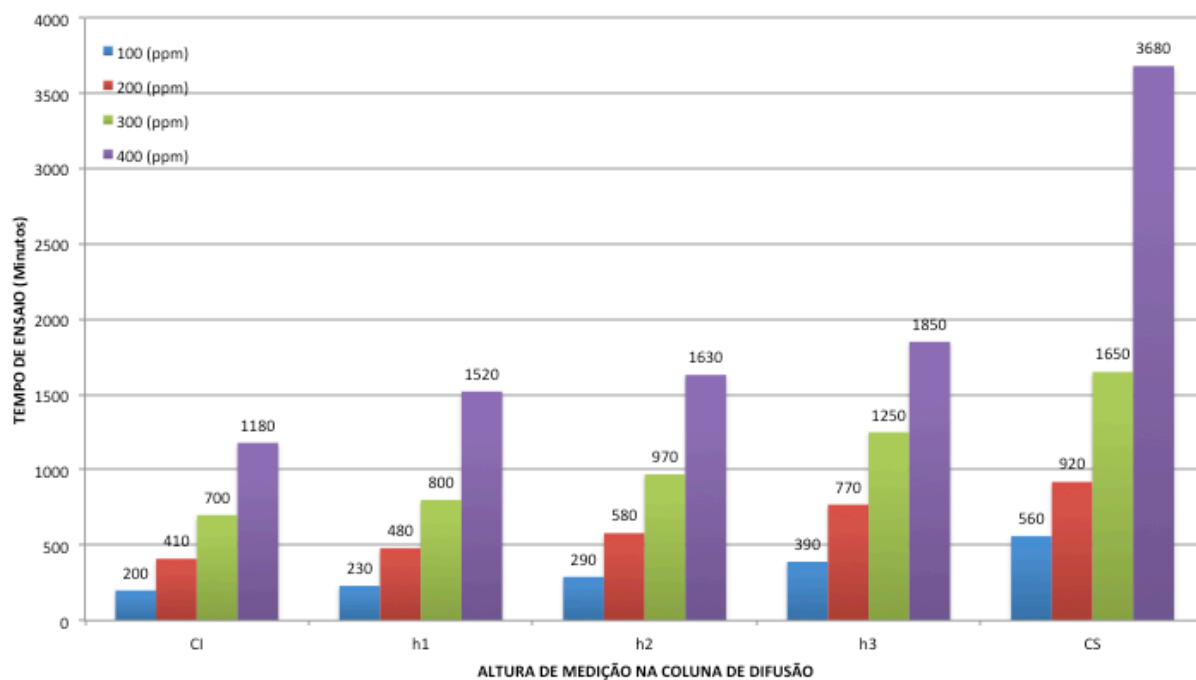


Latossolo Vermelho Amarelo (LV) - Saturação Controlada com Gasolina Pura - h2

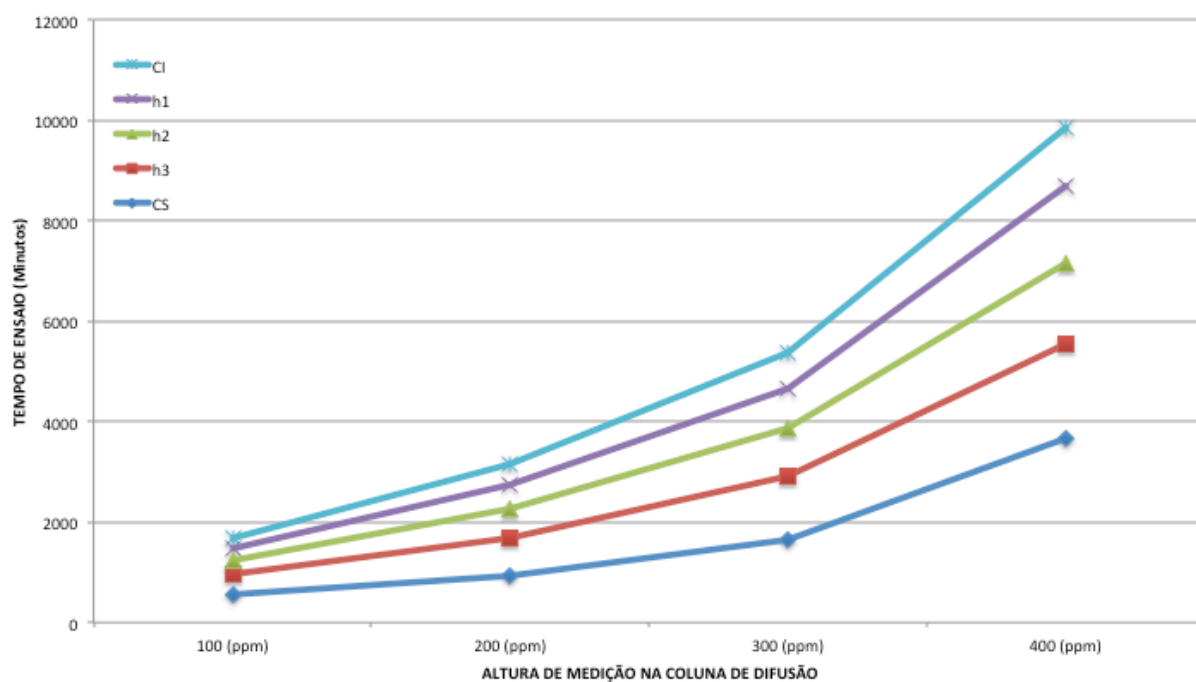


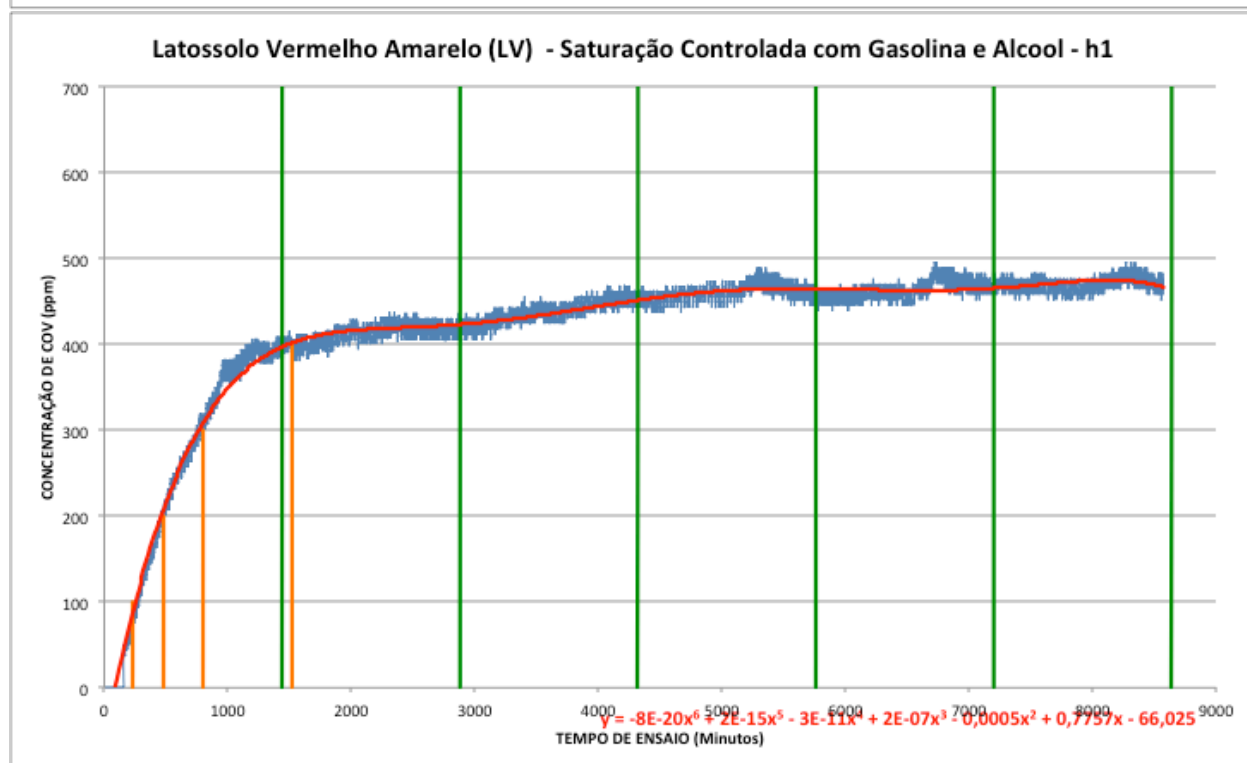
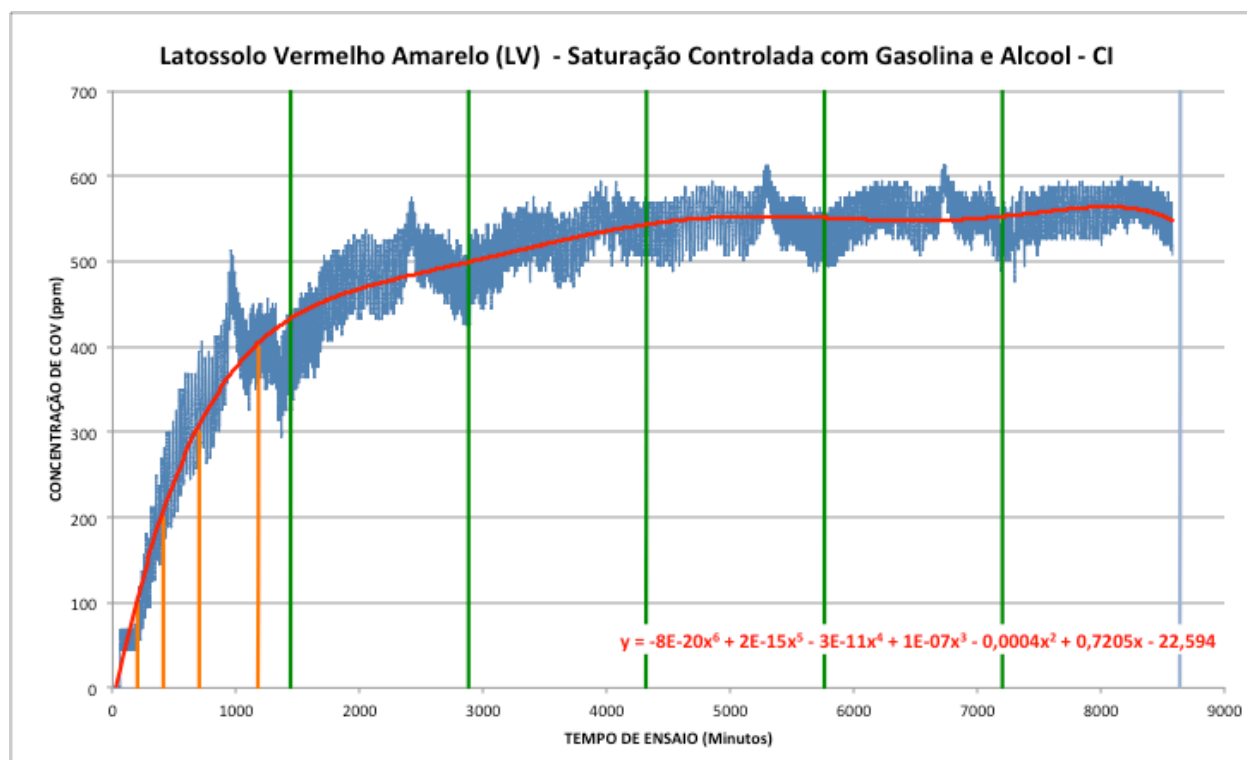


Latossolo Vermelho Amarelo (LV) - Saturação Controlada com Gasolina e Alcool

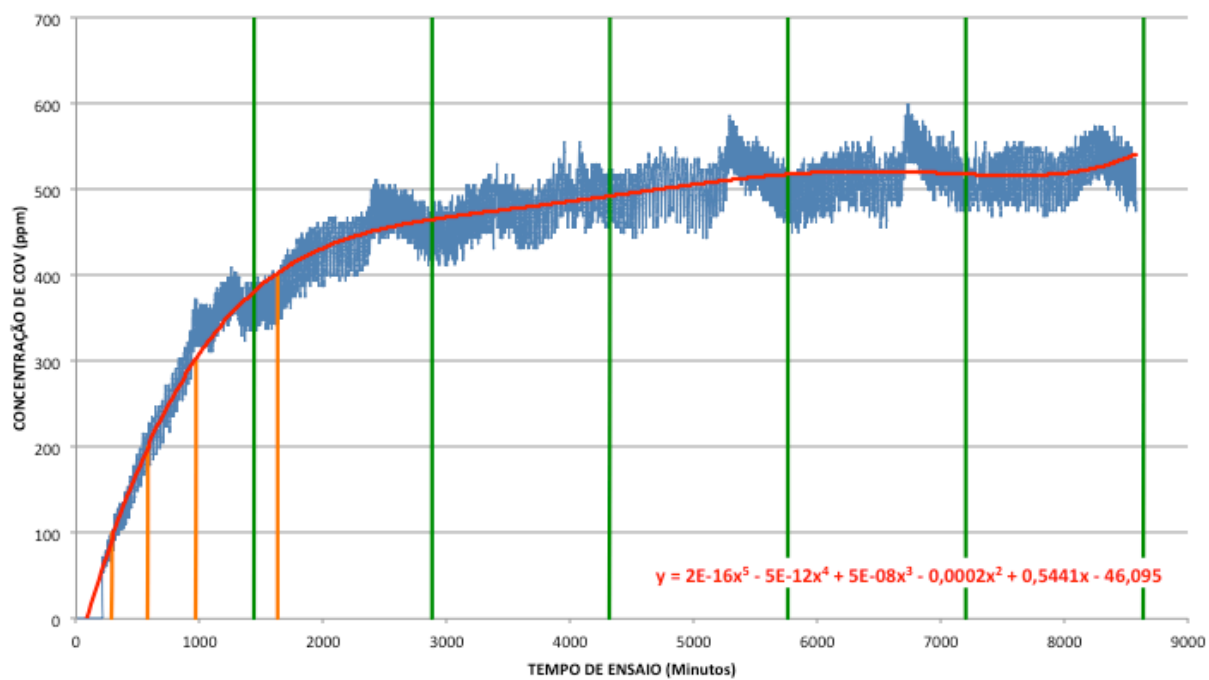


Latossolo Vermelho Amarelo (LV) - Saturação Controlada com Gasolina e Alcool





Latossolo Vermelho Amarelo (LV) - Saturação Controlada com Gasolina e Alcool - h2



Latossolo Vermelho Amarelo (LV) - Saturação Controlada com Gasolina e Alcool - h3

