# LAURO MASSAO WADA

# Estudo do Comportamento de Solos Contaminados com Óleo de Isolamento de Transformadores

Área de Concentração:

Engenharia Ambiental, Geotecnia Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Marcos Massao Futai

São Paulo

# Índice

-	1. Introdução						
2	2. Revisão Bibliográfica						
	2.1 Fluxo Multifásico 3						
	2.	1.1	NAPLs				
	2.	1.2	Solos Não Saturados5				
	2.2	Esp	ectrometria de Infravermelho13				
	2.:	2.1	T.P.H. (Total Petroleum Hidrocarbon)				
	2.:	2.2	Funcionamento do HATR-T2				
	2.3	Mo	delo Paramétrico de Parker, Lenhard e Kuppusamy, (1987) 14				
3	3. [	Méto	dos e Resultados				
	3.1	Ens	saios de Laboratório				
	3.	1.1	Caracterização da Areia				
	3.	1.2	Curva Característica				
	3.2 Ensaio com o Modelo Físico						
	3	2.1	Ensaio de Derramamento de Óleo				
	3.:	2.2	Análise das amostras coletadas				
4	1. (	Concl	usões Parciais e Atividades Futuras43				
ı	5 6	Riblio	ografia 44				

#### **RESUMO**

Este relatório apresenta os resultados obtidos pelo bolsista Lauro Massao Wada, no período de vigência da bolsa concedida pela FAPESP. As atividades realizadas durante o período foram: realização de ensaios de laboratório e construção de um modelo físico.

Com a finalidade de estudar o comportamento de fluidos aquosos não miscíveis em água no solo, foram executados ensaios de laboratório e a construção de um modelo físico. Os ensaios de laboratório tem a finalidade de obter os parâmetros do solo utilizado no modelo físico. Foram obtidas curvas de retenção do solo com concentrações de 2, 5, 10 e 15% de óleo e somente com água, para comparar o comportamento das curvas. Para o modelo físico, foi construído um tanque experimental para simular o derramamento de óleo no solo e, assim, ter uma pluma de contaminação de óleo de maneira controlada. Foram executados três ensaios com o tanque experimental, primeiro com o solo na umidade higroscópica, o segundo com um nível d'água definido, e o terceiro com o solo úmido, mas sem um nível d'água. Destes ensaios no tanque, foram coletadas amostras para a análise em laboratório das concentrações de óleo de cada parte do tanque.

A partir dos resultados das curvas características foi possível observar que o óleo influencia principalmente na umidade residual. E a análise das amostras coletadas do tanque experimental indica que a concentração de óleo na pluma estava constante, com concentração de 3% de óleo.

Não foi possível concluir toda análise dos dados no período da bolsa, pois houve atraso na compra do equipamento necessário para a análise das amostras do tanque experimental.

# 1. Introdução

Com o avanço dos estudos sobre o meio ambiente, a contaminação do solo é uma das áreas que recebe grande destaque. Por isso, empresas com preocupações socioambientais e que tenham visão estratégica, se preocupam cada vez mais com os passivos ambientais, seja para evitar a criação de um novo passivo ou eliminar passivos existentes. Para isso são necessárias pesquisas sobre como detectar os poluentes e também sobre o comportamento dos mesmos nos solos.

O estudo realizado faz parte do Projeto de Pesquisa: Desenvolvimento de Metodologia e Diagnóstico Ambiental de Subestações de Energia Elétrica, que trata da avaliação do diagnóstico ambiental de Subestações (SEs) de Energia Elétrica para determinar locais com potencial contaminação do solo com óleos utilizados, principalmente em transformadores e em outros equipamentos. Também avaliar o passivo ambiental das atuais SEs da Concessionária Bandeirantes, ou seja, SEs com potencial de contaminação obtido inicialmente por inspeção visual ou por depoimentos de funcionários ou ex-funcionários de vazamentos ocorridos. Para uma empresa com preocupações socioambientais e com visão estratégica este projeto é essencial.

#### O projeto prevê três etapas:

- 1 medição em campo de 10 SEs identificadas, utilizando a tecnologia GPR em locais de potencial vazamento e uma amostragem do solo para posterior análise química das SEs em que foi identificada alguma evidência de formação de pluma gerada pelo potencial vazamento.
- 2 simulação de vazamentos de óleo no tanque experimental em laboratório com solo típico dos terrenos das SEs, com o óleo de transformadores de energia e posterior acompanhamento da penetração deste vazamento utilizando a técnica de GPR e algumas análises da concentração do óleo por espectrômetros.

3 - desenvolvimento de um sistema de medição de espectroscopia de impedância com uma sonda cônica para detectar o vazamento de óleo que penetrou no solo. Serão feitos testes deste sistema de medição no tanque experimental utilizado na etapa 2 e serão feitos testes em campo para calibrar e testar o sistema desenvolvido.

O presente estudo está inserido na etapa 2 do projeto de pesquisa, onde ensaios de derramamento de óleo no tanque experimental com solo típico de SEs foram realizados.

As SEs são locais com potencial de existir passivos ambientais. Os transformadores nela existente possuem um isolamento composto por óleo mineral. Este óleo (NAPL) está sujeito a derramamentos acidentais por falhas ou problemas na manutenção do transformador. Isso pode passar despercebido por longas datas, contaminando o solo, podendo atingir o aquífero, contaminando o mesmo.

## 2. Revisão Bibliográfica

#### 2.1 Fluxo Multifásico

Para estudar o fluxo multifásico de um solo são necessários conhecimentos sobre o fluido não miscível (NAPL) e sobre os solos não saturados. Os itens a seguir descrevem sobre esses dois assuntos.

#### 2.1.1 NAPLs

Os NAPLs (sigla em inglês para "Non-Aqueous Phase Liquids", que significa líquidos em fase não aquosa) são líquidos que existem em uma fase separada, não sendo miscível quando está em contato com o ar ou a água. Diferenças entre as propriedades físicas e químicas da água e do NAPL resultam na formação de uma interfase física entre os líquidos, impedindo a mistura entre eles. Os NAPL's podem ser classificados quanto à sua densidade. Se menos densos que a água, é chamada de LNAPL's (sigla em inglês para "Light non-aqueous phase liquids; líquidos leves em fase não aquosa), se mais densos que a água, é chamada DNAPL's (sigla em inglês para "Dense non-aqueous phase liquids"; líquidos densos em fase não aquosa). A Figura 2.1 apresenta o esquema de disposição de um LNAPL.

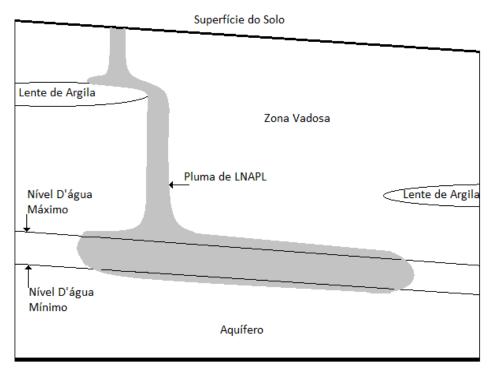


Figura 2.1 - Esquema da disposição do LNAPL no solo.

O movimento do LNAPL será comandado por vários fatores, incluindo a gravidade, pressão capilar, viscosidade, meio poroso, tensão interfacial, entre outros. No caso em que a disposição for de pouco volume, o LNAPL irá se mover na zona vadosa, onde ficará retido nas fraturas e poros do meio devido a forças capilares. No caso em que for disposto um volume suficiente, o movimento continuará até encontrar uma barreira física (no caso da Figura 2.1 é uma lente de argila) ou irá se movimentar até encontrar a influência do empuxo perto do nível da água. Atingindo o nível freático, o LNAPL tende a se acumular sobre o lençol freático, e no caso que haja volume suficiente, inicia-se o movimento lateral. Neste caso espera-se que o movimento siga a mesma direção que a do aquífero (Newell et. al., 1995, Castro Filho, 2007).

A pluma de LNAPL também pode se expandir na vertical devido à variação do nível da água. Quando o nível da água sobe, a pluma de LNAPL é empurrada para cima, deixando uma parte retida quando o nível voltar ao normal, ocorrendo fato semelhante quando ocorre o rebaixamento do nível da água (Newell et. al., 1995).

O comportamento do DNAPL é diferente ao do LNAPL quando a pluma atinge o lençol freático. Pelo fato de ser mais pesado que a água, o DNAPL começa a deslocar a água, caso o volume de DNAPL seja suficiente, infiltrando na zona saturada até atingir a base do aquífero (Fig. 2.2).

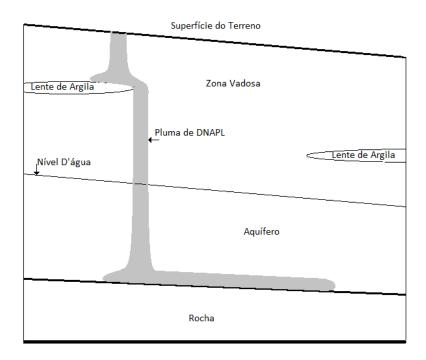


Figura 2.2 - Esquema da disposição do DNAPL no solo.

#### 2.1.2 Solos Não Saturados

A importância de estudar os solos não saturados está no seu comportamento diferenciado em relação a um solo saturado. O fato de o solo não estar saturado pode influenciar vários parâmetros do solo, como exemplo, condutividade hidráulica, resistência ao cisalhamento, variação volumétrica. Os itens a seguir apresentam conceitos que são necessários para entender o comportamento dos solos não saturados.

# 2.1.2.1 Tensão Interfacial e Molhabilidade

A tensão interfacial é definida como a quantidade de trabalho por unidade de área necessária para separar uma unidade de área de uma substância de outra. A unidade utilizada no S.I. é N/m. O valor da tensão interfacial entre a água e o ar, que neste caso é chamado de tensão superficial, é aproximadamente 73 mN/m, para a temperatura ambiente.

A tensão interfacial é causada pela diferença de coesão existente entre as moléculas de uma determinada fase com outra. Estas fases podem ser fluidos imiscíveis e sólidos. A Figura 2.3 apresenta um esquema de interação entre uma superfície sólida S, um líquido L e outro fluido imiscível G, que pode ser um líquido ou um gás.

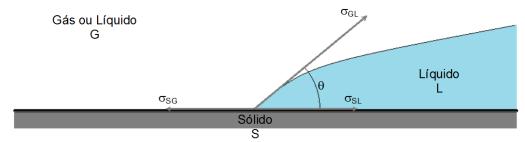


Figura 2.3 - Interação entre fases imiscíveis. (Adaptado de Fetter, 1999)

A relação entre as tensões  $\sigma_{GL}$ ,  $\sigma_{SG}$  e  $\sigma_{SL}$  está na Equação 2.1 abaixo:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma_{GL}} \tag{2.1}$$

#### Onde:

- $\sigma_{GL}$  é a tensão interfacial entre a fase G e a L;
- $\sigma_{SG}$  é a tensão interfacial entre a fase S e a G;
- $\sigma_{SL}$  é a tensão interfacial entre a fase S e a L;
- $\theta$  é o ângulo de contato entre a fase L e G.

Por convenção, o  $\theta$  é medido a partir do fluido mais denso. E com o ângulo de contato q é possível classificar o fluido como molhante (wet), no caso em que o  $\theta$  seja menor que 90°, e não-molhante no caso em que  $\theta$  seja maior que 90°, sempre em relação à fase S. O fato de um fluido L ser molhante em relação a outro fluido G, sobre a superfície de S, significa que o fluido L terá preferência para cobrir a superfície de S.

Em um aquífero, é possível afirmar que a água sempre será o fluido molhante em relação aos óleos. Porém, em uma situação em que o solo foi molhado inicialmente por um óleo, o óleo permanecerá como o fluido molhante, caso a água não consiga entrar em contato com a superfície dos sólidos.

Existem casos onde o material sólido é hidrofóbico, tendo preferência a ser molhado pelo óleo. Nos trabalhos de Lenhard et al. (1988), Lenhard; Jonhson e Parker (1993), Lenhard (1992), Van Geel e Sykes (1994ª), Van Geel e Sykes (1994b) e Kechavarzi; Soga e Illangasekare (2005) são utilizados pedras porosas com tratamento para torná-la hidrofóbica, construindo um tensiômetro para o óleo. Por isso, não é correto afirmar que a água sempre será o fluido molhante. A molhabilidade sempre será uma propriedade determinada pelo conjunto das três fases.

#### 2.1.2.2 Pressão Capilar

A pressão hidrostática da água em um solo é considerada como positiva quando sua a pressão é maior que a atmosférica. Quando a mesma é negativa, ou seja, a pressão é menor que a atmosférica, chamamos de sucção.

No solo, os poros entre os grãos formam canais de diâmetro muito reduzido que podemos relacionar como sendo um tubo de vidro de diâmetro muito reduzido, chamado de tubo capilar, apresentado na Figura 2.4 a seguir. A água ascende pelo tubo capilar até atingir a altura H<sub>2</sub>, sendo determinada pela fórmula abaixo:

$$H = \frac{\pi \cdot r^2 \cdot \gamma_w}{P} \tag{2.2}$$

Onde:

r = raio do tubo;

P = peso da água contida no tubo a partir da superfície livre.

Neste caso, a tensão interfacial entre a água e o ar, com a superfície sólida em contato sendo o vidro, será chamado de  $\sigma$ , e é responsável pela força (F) que faz a água ascender pelo tubo capilar:

$$F = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \sigma \tag{2.3}$$

Igualando a força exercida pela tensão interfacial com o peso da água contida no tubo capilar temos a seguinte expressão:

$$H = \frac{2 \cdot \sigma}{r \cdot \gamma_W} \tag{2.4}$$

Observamos então que a ascensão capilar é inversamente proporcional ao raio da capilaridade.

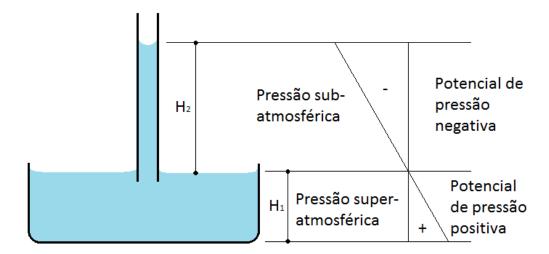


Figura 2.4 - Ascensão da água em tubo capilar. (Adaptado de Hillel, 1998).

# 2.1.2.3 Sucção Mátrica, Osmótica e Total

Quando a pressão capilar tem valor menor que a pressão atmosférica, chamamos de sucção. A sucção é dividida em dois componentes: mátrica e osmótica. A seguir será explicado cada tipo de sucção (Aitchison apud Marinho, 1997).

# Sucção Mátrica

É a componente da sucção que é obtida através da medição da pressão parcial de vapor d'água em equilíbrio com a água intersticial, em relação a pressão parcial de vapor d'água em equilíbrio com uma solução com composição igual ao da água intersticial.

#### Sucção Osmótica

A sucção osmótica é a obtida através da diferença de medição da pressão parcial de vapor d'água em equilíbrio com uma solução igual ao da água intersticial, com a medição da pressão parcial do vapor d'água em equilíbrio com água pura.

# Sucção Total

A soma da sucção mátrica com a sucção osmótica resulta na sucção total. Ou pode ser medida a partir da medição da pressão parcial de vapor d'água em equilíbrio com a

água intersticial, em relação a pressão parcial de vapor d'água em equilíbrio com a água pura.

A Figura 2.5 apresenta o sistema que ilustra as relações entre as sucções.

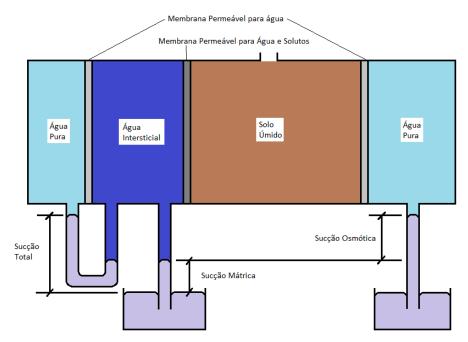


Figura 2.5 - Ilustração da relação de sucção mátrica, osmótica e total. (Adaptado de Hillel, 1998).

# 2.1.2.4 Curva de Retenção

Quando é relacionado a pressão capilar (ou sucção) com a umidade volumétrica ou grau de saturação do solo, a curva resultante desta relação é chamada de curva característica do solo ou curva característica de umidade do solo. A Figura 2.6 apresenta as curvas de uma areia e um silte.

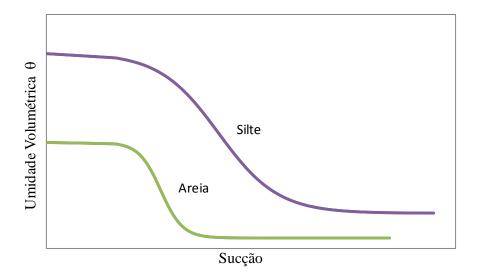


Figura 2.6 - Curva de retenção de uma areia e um silte.

A curva de retenção de um solo é obtida por ensaios de campo, utilizando tensiômetros, ou pode ser obtido por ensaios de laboratório, podendo ser citados os ensaios que utilizam a placa de sucção e os que utilizam o papel filtro.

O gráfico da curva de retenção pode ser apresentado de diversas maneiras, sendo as principais:

- Umidade gravimétrica (w) por Sucção;
- Grau de Saturação (S) por Sucção;
- Umidade Volumétrica ( $\theta$ ) por Sucção.

Além dessas, existem várias outras maneiras de apresentar o resultado da curva característica. A seguir estão apresentadas as relações entre a umidade gravimétrica, grau de saturação e umidade volumétrica.

$$\theta = \frac{V_w}{V_T} = \frac{w \cdot \rho_d}{\rho_w} \tag{2.5}$$

$$\theta = \frac{S \cdot e}{1 + e} \tag{2.6}$$

Onde:

 $\theta$  = umidade volumétrica;

V<sub>w</sub> = volume de água;

V<sub>T</sub> = volume total;

w = umidade gravimétrica;

 $\rho_d$  = densidade do solo seco;

 $\rho_{\text{w}}$  = densidade da água;

S = grau de saturação;

e = índice de vazios;

O método de representação da curva de retenção escolhida foi o qual utiliza a umidade volumétrica, para compatibilizar com trabalhos já existentes no laboratório.

Para obter parâmetros da curva de retenção, foi utilizado o modelo de Van Genuchten (1980):

$$\Theta = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \tag{2.7}$$

$$\Theta = \left[\frac{1}{1 + (\alpha \Psi)^n}\right]^m \tag{2.8}$$

Onde:

 $\theta$ s = umidade volumétrica saturada;

 $\theta$ r = umidade volumétrica residual;

 $\Psi$  = sucção;

 $\alpha$ , n e m = parâmetros de ajuste.

Igualando as equações (2.7) e (2.8), obteve-se a equação (2.9):

$$\theta = \theta_r + \frac{(\theta_s - \theta_r)}{\left[1 + (\alpha \Psi)^n\right]^m} \tag{2.9}$$

#### 2.1.2.5 Efeito da histereses

Na execução dos ensaios para obtenção da curva de retenção em laboratório, é importante considerar o efeito de histereses, onde a curva de retenção passa por caminhos diferentes dependendo da maneira que a umidade da amostra foi modificada.

Segundo Hillel (2003), a causa do efeito de histereses pode ser atribuída a diversos fatores: a não uniformidade dos poros, podendo causar o efeito de "ink bottle" (Fig. 2.7); os diferentes ângulos de contato de avanço e recuo do menisco causado pela irregularidade da superfície; a retenção do ar em poros que possuem poucos canais de contato com outros poros; e o histórico de saturação do solo, que pode ter sofrido modificações ao longo do tempo.

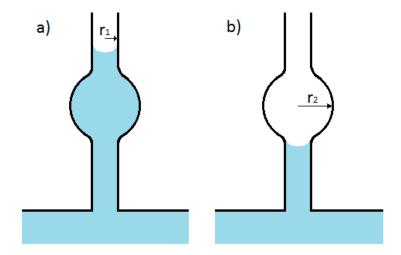


Figura 2.7 - Ilustração do efeito de "ink bottle". a) apresenta o caso em que a umidade está diminuindo; b) apresenta o caso em que a umidade está sendo elevada. (Adaptado de Hillel, 2003).

O efeito "ink bottle" ocorre quando a força resultante da tensão interfacial é suficiente para sustentar a água em uma capilaridade de raio  $r_1$ , porém no meio dessa capilaridade existe um poro com o raio  $r_2$ , sendo  $r_2$  maior que  $r_1$ . Neste caso, quando o solo está em processo de diminuição da umidade a partir da saturação, o poro de raio  $r_2$  está preenchido de água, porém no caso de o solo estar em processo de aumento da umidade a partir do solo seco, a tensão interfacial não é suficiente para ultrapassar o poro de raio  $r_2$ , deixando o poro sem água.

## 2.2 Espectrometria de Infravermelho

A espectrometria de infravermelho é um dos métodos utilizados para determinar a quantidade de hidrocarbonetos existentes em uma amostra. Este método é indicado para análises de amostras em grande quantidade, pois comparado com os outros métodos como a gravimetria e a cromatografia gasosa, é rápida e de baixo custo.

Segundo os estudos do TPH Criteria Working Group (apud Nascimento, 2003) A determinação do TPH, para os métodos que envolvem o infravermelho, é definida como sendo tudo o que o solvente extrai de uma amostra que possa ser detectada pelo infravermelho. A exatidão e precisão deste método são frequentemente baixas, especialmente para amostras não homogêneas de solo.

# 2.2.1 T.P.H. (Total Petroleum Hidrocarbon)

O parâmetro TPH (Total Petroleum Hydrocarbon) é frequentemente utilizado para a avaliação de uma área contaminada com derivados de petróleo. O TPH fornece a concentração de hidrocarbonetos totais presentes em uma amostra.

Existem diversos métodos para a determinação do TPH em uma amostra, como a cromatografia gasosa, infravermelho e a gravimetria. Os resultados de cada tipo de método apresentam diferentes concentrações de TPH (Nascimento *et al.*, 2008), por isso, não é recomendado comparar concentrações de TPH resultantes de diferentes métodos analíticos, o que poderia causar erros na interpretação dos dados.

#### 2.2.2 Funcionamento do HATR-T2

O Analisador InfraCal TOG/TPH, modelo HATR-T2 é um analisador de Totais de Óleos e Graxas, e de Hidrocarbonetos de Petróleo Totais (TPH). Através de solventes apropriados é possível extrair hidrocarbonetos das amostras que são quantificadas por um analisador. O hidrocarboneto extraído absorve a energia do infravermelho a um comprimento de onda específico, sendo a energia absorvida proporcional à concentração de óleos e graxas no solvente.

Este aparelho não pode analisar amostras de óleos que sejam voláteis a temperaturas inferiores a de volatilização do solvente.

O analisador apresenta o resultado em absorbância relativa (*AbS*). Por isso há a necessidade de calibrá-lo antes de iniciar as análises das amostras. A calibração é feita preferencialmente com o mesmo óleo a ser analisado. Não é recomendado utilizar concentrações acima de 4000ppm, pois acima deste valor, a curva de calibração apresenta um comportamento distinto das concentrações abaixo de 4000ppm.

# 2.3 Modelo Paramétrico de Parker, Lenhard e Kuppusamy, (1987)

O modelo paramétrico desenvolvido por Parker, Lenhard e Kuppusamy descreve a relação de permeabilidade, saturação e pressão funcional do fluido para dois ou três fases, em um sistema poroso com a saturação com uma só fase.

Para este modelo, é considerado que: o meio poroso é incompressível; foca apenas o movimento convectivo, não havendo considerações sobre o transporte convectivo-dispersivo; e foi adicionado termos para taxar a transferência de massa entre fases.

A equação para o fluxo para a água é a seguinte:

$$\Box \Phi \frac{\partial \rho_w \cdot S_w}{\partial t} = \nabla \left[ \left( \frac{\rho_w \cdot k_{rw} \cdot k}{\eta_w} \right) (\nabla P_w + \rho_w \cdot g \cdot \nabla z) \right]$$
 (2.10)

Onde:

 $\Phi$  = porosidade do meio;

S<sub>w</sub> = saturação por água;

P<sub>w</sub> = pressão da água;

k = permeabilidade intrínseca ao meio poroso;

k<sub>rw</sub> = permeabilidade relativa da água;

 $\eta_w$  = viscosidade da água;

 $\rho_w$  = densidade da água;

g = gravidade;

z = elevação.

Para o meio orgânico é descrita a equação similar:

$$\Box \Phi \frac{\partial \rho_o.S_o}{\partial t} = \nabla \left[ \left( \frac{\rho_o \cdot k_{ro} \cdot k}{\eta_o} \right) (\nabla P_o + \rho_o \cdot \mathbf{g} \cdot \nabla z) \right]$$
 (2.11)

E para a fase gasosa:

$$\Box \Phi \frac{\partial \rho_a \cdot S_a}{\partial t} = \nabla \left[ \left( \frac{\rho_a \cdot k_{ra} \cdot k}{\eta_a} \right) (\nabla P_a + \rho_a \cdot \mathbf{g} \cdot \nabla z) \right]$$
 (2.12)

Para simplificar a utilização das equações é utilizada a carga equivalente em água, no lugar da pressão:

$$h_W = \frac{P_W}{g \cdot \rho_W} \tag{2.13}$$

$$h_o = \frac{P_o}{g \cdot \rho_w} \tag{2.14}$$

$$h_a = \frac{P_a}{q \cdot \rho_w} \tag{2.15}$$

Com isso, para a utilização das equações 2.10, 2.11 e 2.12, são necessários os seguintes parâmetros:

$$\Phi$$
, k,  $\eta_{w,o,a}$ ,  $\rho_{w,o,a}$ ,  $k_{rw,o,a}$ ,  $S_{w,o,a}$ ,  $h_{w,o,a}$ .

No caso de um meio poroso que é rígido, e a interação entre os fluidos e o sólido é mínimo, pode-se dizer que o grau de saturação de um meio poroso, saturado inicialmente com o fluido molhante e o mesmo deslocado por um fluido não-molhante, depende apenas da distribuição de poros do meio, e da tensão interfacial do par de fluidos (Parker et al., 1987).

Parker et al. (1987) considera que uma função escalar S\*(h\*) pode ser obtida para um certo meio porosa, quando um fluido molhante que está saturando o meio é deslocado por um fluido não molhante.

Para escalar as funções de saturação x sucção de um meio bifásico, foram utilizadas as seguintes transformações:

$$\bar{S}_w^{aw}(\beta_{aw} \cdot h_{aw}) = S^*(h^*) \tag{2.16}$$

$$\bar{S}_{w}^{ow}(\beta_{ow} \cdot h_{ow}) = S^{*}(h^{*}) \tag{2.17}$$

$$\bar{S}_{o}^{ao}(\beta_{ao} \cdot h_{ao}) = S^{*}(h^{*}) \tag{2.18}$$

Onde  $\beta$  é um fator escalar de um par de fluidos, e  $\overline{S}$  é a saturação efetiva do fluido molhante do sistema bifásico definido por:

$$\bar{S}_{j}^{ij} = \frac{S_{j}^{ij} - S_{m}}{1 - S_{m}} \tag{2.19}$$

Onde  $S_m$  é a saturação residual do fluido molhante.

Parker adaptou a expressão de van Genuchten (1980) para a relação escalar de saturação x sucção:

$$S^* = [1 + (\alpha \cdot h^*)^n]^{-m}$$
 para  $h^* > 0$  (2.20a)

$$S^* = 1$$
 para  $h^* \le 0$  (2.20b)

Utilizando as equações acima (2.16, 2.17, 2.18, 2.19, 2.20a e 2.20b), a relação geral da saturação x sucção de duas fases pode ser dada por:

$$S_j^{ij} = S_m (1 - S_m) \cdot \left[1 + \left(\alpha_{ij} \cdot h_{ij}\right)^n\right]^{-m}$$
 para  $h^* > 0$  (2.21a)

e 
$$S_j^{i\;j}=1$$
 para  $h^*\leq 0$  (2.21b)

Sendo i, j = a, o, w, com i  $\neq$  j, e  $\alpha_{ij} = \alpha \beta_{ij}$ 

Para três fluidos com ar, água e NAPL, a saturação total por líquidos pode ser considerada como função da altura capilar do NAPL com o ar, quando a água é o fluido molhante dominante. E também é considerado que o grau de saturação da água em um sistema trifásico depende da altura capilar do NAPL com a água, se o NAPL possui a molhabilidade intermediária a água e o ar. Essas considerações podem ser descritas pelas seguintes equações:

$$S_w^{aow} = S_w^{ow}(h_{ow}) \tag{2.22}$$

$$S_t^{aow} = S_o^{ao}(h_{ao}) \tag{2.23}$$

Onde  $S_t^{aow} = S_w^{aow} + S_o^{aow}$ 

O *aow* sobrescrito indica o sistema trifásico. Combinado a equação paramétrica de duas fases (2.21) com as equações (2.22) e (2.23), temos que a saturação por água em um sistema de três fases fica:

$$\bar{S}_w^{aow} = [1 + (\alpha_{ow} \cdot h_{ow})^n]^{-m} \quad h_{ow} > 0$$
 (2.24a)

$$\bar{S}_w^{aow} = 1 h_{ow} \le 0 (2.24b)$$

E que a saturação total por líquidos fica:

$$\bar{S}_t^{aow} = [1 + (\alpha_{ao} \cdot h_{ao})^n]^{-m} \quad h_{ao} > 0$$
 (2.25a)

$$\bar{S}_t^{aow} = 1 \qquad h_{ao} \le 0 \tag{2.25b}$$

A saturação efetiva para um sistema de três fases é definida por:

$$\bar{S}_w^{aow} = \frac{S_w^{aow} - S_m}{1 - S_m} \tag{2.26}$$

$$\bar{S}_t^{aow} = \frac{S_t^{aow} - S_m}{1 - S_m} \tag{2.27}$$

Nas equações (2.22) ao (2.25) é considerado que não há contato entre a água e o ar no sistema de três fases até que a saturação de NAPL diminua a ponto de apenas existir bolhas descontínuas. Em um local onde não há NAPL, a equação (2.24) é substituída por:

$$\bar{S}_w^{aw} = [1 + (\alpha_{aw} \cdot h_{aw})^n]^{-m} \quad h_{aw} > 0$$
 (2.28a)

$$\bar{S}_w^{aw} = 1 \qquad h_{aw} \le 0 \tag{2.28b}$$

A função para a permeabilidade de um fluido com molhabilidade intermediária entre o ar e a água, que neste caso é o NAPL, Parker et al. (1987) apresenta a fórmula:

$$k_{ro} = (\bar{S}_t - \bar{S}_w)^{1/2} \cdot \{ [1 - \bar{S}_w^{1/m}]^m - [1 - \bar{S}_t^{1/m}]^m \}^2$$
 (2.29)

Onde:

k<sub>ro</sub> = permeabilidade relativa do óleo.

#### 3. Métodos e Resultados

#### 3.1 Ensaios de Laboratório

Para realização dos ensaios foi selecionada uma areia que tivesse granulometria média para fina, com baixa presença de mica. A areia é proveniente de Itapetininga-SP e foi utilizada para realização do ensaio do modelo físico, cujos detalhes serão apresentados e discutidos em outro item.

Foram realizados ensaios de caracterização da areia e de granulometria por peneiramento. O óleo utilizado em todos os experimentos é um óleo mineral de transformador recuperado, com características semelhantes ao óleo lubrificante Lubrax Industrial AV-10 da Companhia BR. A densidade deste óleo a 20 C° é de 0,8518 g/cm³.

#### 3.1.1 Caracterização da Areia

Antes de utilizá-la no tanque experimental, executou-se a caracterização da areia. Foram feitos os ensaios de granulometria, densidade dos grãos, índice de vazios mínimo e máximo e permeabilidade.

O ensaio de granulometria foi executado de acordo com a NBR 7181. Foi necessária apenas a execução do peneiramento grosso.

A densidade dos grãos foi determinada de acordo com a NBR 6508.

Com o permeâmetro de carga constante foram executados ensaios de permeabilidade com a areia no estado mais fofo, e no estado mais compactado. Para o estado mais fofo, foi utilizado o método de extração rápida do tubo, e para o mais compactado foi colocado o material em várias camadas, compactando cada camada com o auxílio de uma haste com base plana. No topo e na base do corpo de prova, foram colocados camadas de areia grossa, de modo a criar um filtro. Além disso, foi colocada uma tela para reter o material grosso.

A montagem é semelhante ao permeâmetro descrito na NBR 13292, sendo que no permeâmetro montado não foram utilizados o filtro de areia fina no reservatório de

carga constante e o disco perfurado entre o corpo de prova e o material granular, e a água utilizada foi diretamente retirada da torneira.

Os resultados dos ensaios estão na Tabela 3.1, e o gráfico da granulometria está Figura 3.1. A areia é fina, com o CNU de 2,1, ou seja, mal graduada, praticamente sem a presença de mica, com os grãos levemente arredondados e a permeabilidade mínima e máxima sendo  $4x10^{-5}$  e  $2x 10^{-4}$  m/s, respectivamente.

Tabela 3.1 – Características da areia de Itapetininga.

Peso Específico dos Grãos (g	26,48	
Índice de Vazios (e)	Máximo	0,71
	Mínimo	0,48
Permeabilidade (m/s)	Máximo	4*10 <sup>-5</sup>
	Mínimo	2*10 <sup>-4</sup>



Figura 3.1 Granulometria da areia de Itapetininga.

#### 3.1.2 Curva Característica

A curva característica (ou de retenção) de um solo é importante porque estima alguns parâmetros relacionados a percolação de água do solo. Para a areia em questão foram utilizados dois métodos. O primeiro foi o da placa de sucção para a areia somente com água, e o segundo método foi o utilizado para medir a sucção total do solo, para o solo com uma porcentagem de óleo.

# 3.1.2.1 Primeiro método: Placa de Sucção para areia com água

A placa de sucção impõe a amostra uma sucção por meio de vasos comunicantes, induzindo uma sucção matricial onde a água no corpo de prova apresenta-se com pressão relativa negativa, porém, acima do zero absoluto. Neste método a sucção é medida até 30 kPa, devido à limitações físicas do laboratório, pois a sucção é imposta por meio de diferença de nível do corpo de prova com o reservatório de água. A Figura 3.2 apresenta as fotos do equipamento utilizado.

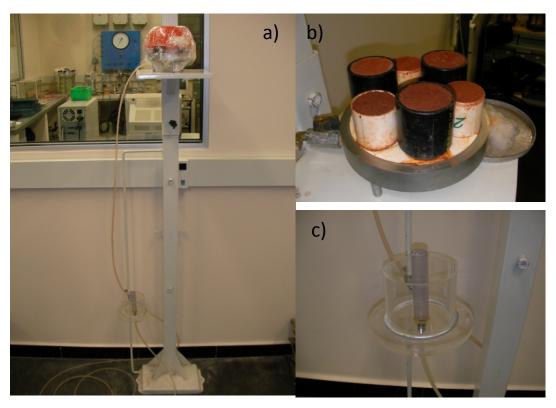


Figura 3.2 Placa de sucção. a) a vista geral do equipamento, b) placa de sucção com amostras, c) o reservatório de água.

#### Método do ensaio

Inicialmente o corpo de prova é saturado, posicionando o topo do reservatório de água com o meio do corpo de prova. Para garantir a saturação, é recomendado deixar pelo menos durante 24 horas na mesma posição para o caso de uma areia. Por isso, a areia foi colocada em saturação pelo período de dois dias (durante o final de semana) para garantir a saturação.

Com o corpo de prova saturado, posiciona-se o topo do reservatório de água 1 centímetro abaixo do centro do corpo de prova, que corresponde a uma sucção de 0,1kPa. O tempo de estabilização da sucção é de 1 dia para areia. As etapas seguintes foram definidas com sucções de 0,5, 1, 2, 5, 10 e 20kPa.

#### Resultado

Os dados obtidos no ensaio da curva de retenção de água e o ajuste da curva pela equação de Van Genuchten estão na Figura 3.3. Pode ser notado que a sucção correspondente a entrada de ar é 1kPa.

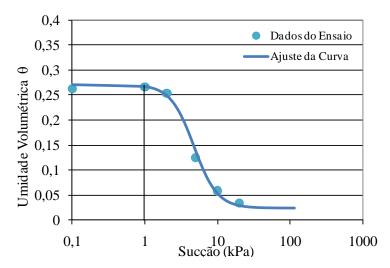


Figura 3.3 Curva característica da areia de Itapetininga.

A Tabela 3.2 apresenta os parâmetros obtidos a partir do ajuste da curva pela equação de van Genuchten.

Tabela 3.2 – Parâmetros da Curva de Retenção.

$\theta_{sat}$	$\theta_{r}$	α	n	m
0,27	0,025	0,21	3,7	0,73

Substituindo os parâmetros obtidos na equação (2.9), temos:

$$\theta = 0.025 + \frac{(0.27 - 0.025)}{\left[1 + (0.21\Psi)^{3.7}\right]^{0.73}}$$

# 3.1.2.2 Segundo método: Papel Filtro para amostra com óleo

Para estudar a diferença de comportamento de um solo somente com água com outro contaminado por óleo, foram executados ensaios de obtenção da curva de retenção pelo método do papel filtro para medir a sucção total.

#### Método do ensaio

O método foi baseado no estudo de Vivian (2009), onde estuda a determinação da curva característica de um solo contaminado por óleo diesel. O método consiste em posicionar o papel filtro a uma distância constante do corpo de prova contaminado, e armazenar o conjunto por um período de tempo suficiente para a equalização da sucção do corpo de prova e do papel filtro. A Figura 3.4 apresenta o esquema do conjunto.

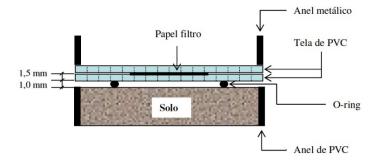


Figura 3.4 Esquema da disposição do papel filtro (Vivian, 2009).

O ensaio foi executado com modificações, substituindo o anel de PVC por um recipiente de vidro ou de cerâmica. No total foram feitos 42 corpos de prova, variando a porcentagem de óleo entre 0% até 15%. Sendo os corpos de prova com 13% de água condicionada em recipientes de vidro e os demais em recipiente cerâmico. O ensaio foi iniciado com recipientes de vidro para poder observar se na compactação a água acumulava no fundo. Depois de observado que isto não ocorria, foram utilizados recipientes de cerâmica que são mais baratos. A porcentagem de água e de óleo foi calculada a partir do peso de solo seco. A Tabela 3.3 apresenta as porcentagens de óleo e água de cada corpo de prova. E a Tabela 3.4 apresenta o peso do solo misturado com água e/ou óleo compactado em cada copo.

Tabela 3.3 – Nomenclatura dos corpos de prova.

%	Nomenclatura do corpo de prova					
de		Vidro				
Óleo	3% de água	6% de água	9% de água	11% de água	13% de água	Outros
2%	CP01 (A3O2) e	CP09 (A6O2) e	CP17 (A9O2) e	CP25 (A11O2) e	CP33 (A13O2) e	
Z /0	CP02 (A3O2)	CP10 (A6O2)	CP18 (A9O2)	CP26 (A11O2)	CP34 (A13O2)	
5%	CP03 (A3O5) e	CP11 (A6O5) e	CP19 (A9O5) e	CP27 (A1105) e	CP35 (A13O5) e	
570	CP04 (A3O5)	CP12 (A6O5)	CP20 (A9O5)	CP28 (A1105)	CP36 (A13O5)	
	CP05 (A3O10)	CP13 (A6O10)	CP21 (A9O10)	CP29 (A11010)	CP37 (A13O10)	
10%	е	е	е	е	е	
	CP06 (A3O10)	CP14 (A6O10)	CP22 (A9O10)	CP30 (A11O10)	CP38 (A13O10)	
	CP07 (A3O15)	CP15 (A6O15)	CP23 (A9O15)	CP31 (A11O15)	CP39 (A13O15)	
15%	е	е	е	e	е	
	CP08 (A3O15)	CP16 (A6O15)	CP24 (A9O15)	CP32 (A11O15)	CP40 (A13O15)	
Só						CP41
óleo						(O20)
Só						CP42
água						(A27)

Tabela 3.4 – Peso de solo com água e/ou óleo de cada copo.

	Peso do solo com água e/ou óleo (g)						
% de		Copo ce	Copo de vidro				
Óleo	3% de	6% de	9% de	11% de	13% de	Outros	
	água	água	água	água	água		
2%	211,77	217,92	224,07	228,17	231,75		
5%	212,69	218,84	224,99	229,09	232,68		
10%	214,23	220,38	226,53	230,63	243,21		
15%	215,76	221,91	228,06	232,16	235,75		
Só óleo						225,00	
Só água						232,00	

Para padronizar o procedimento de moldagem dos corpos de prova, todos foram moldados para ter volume de 125ml. O índice de vazios utilizado como referência para a moldagem dos corpos de prova foi de 0,61, pois foi índice de vazios médio do solo compactado no tanque experimental. Para isso o peso de solo seco a ser compactado no copo é de 205g, sendo a densidade do solo seco ( $\gamma_d$ ) igual a 16,4 kN/m³.

Todos os corpos de prova foram moldados duplicados, exceto os corpos de prova CP41 (O20) e CP 42 (A27), com óleo e água, respectivamente.

A sequência de moldagem dos corpos de prova está mostrada na Figura 3.5, e descrita a seguir:

- Inicialmente, foi medido o volume de 125 ml de água, colocado no recipiente, e marcado o nível, para utilizar como referência para o volume do corpo de prova (Figura 3.5-a);
- Em seguida foi preparado o solo com a umidade e a porcentagem de óleo controlada, de acordo com a Tabela 3;
- Deste solo preparado, foi compactado o peso de acordo com a Tabela 4, para cada recipiente (Figura 3.5-b);
- Sobre o solo compactado foi colocado um o-ring e uma tela de nylon (Figura 3.5-c, d);
- Em cima da tela de nylon, foi colocada uma folha de papel filtro da marca Whatman, modelo n°42 (Figura 3.5-e);
- Mais uma tela de nylon foi colocada para evitar o contato do peso PVC com o papel filtro (Figura 3.5-f, g);
- Finalizando, o copo inteiro foi envolvido com o filme de PVC, e armazenado em uma caixa de Isopor (Figura 3.5-h).

Para garantir a equalização da sucção do papel filtro com a sucção do corpo de prova, é necessário armazenar os corpos de prova durante o período de duas a quatro semanas, dependendo da sucção.

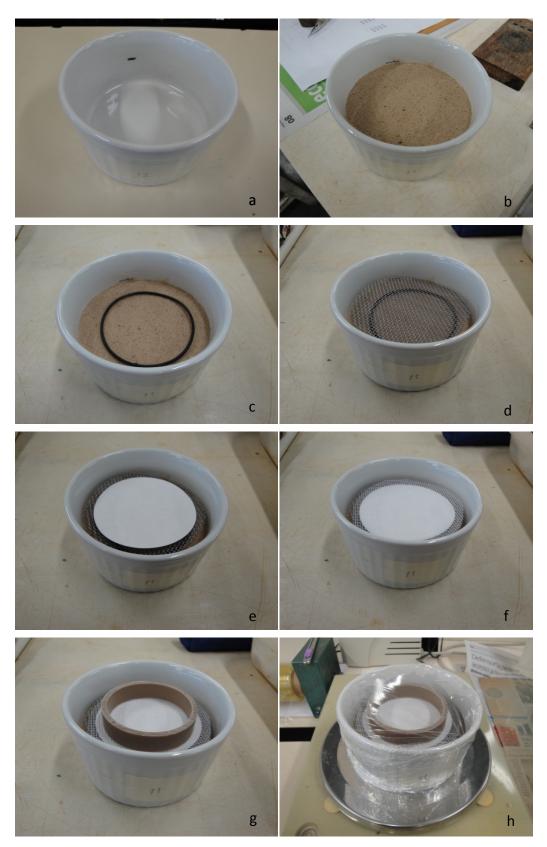


Figura 3.5 Processo de moldagem do corpo de prova.

#### Resultados

Analisando os dados obtidos do corpo de prova CP41 (O20), foi observado que o peso do corpo de prova não varia ao longo do experimento, indicando que o óleo não evapora nas condições de armazenamento das amostras. Com isso, foi considerada que neste ensaio, a perda de peso do corpo de prova é devida exclusivamente a evaporação da água presente na amostra.

As Figuras 3.6, 3.7, 3.8 e 3.9 apresentam os resultados dos ensaios da placa de sucção e papel filtro das amostras com 2%, 5%, 10%, e 15% de óleo respectivamente.

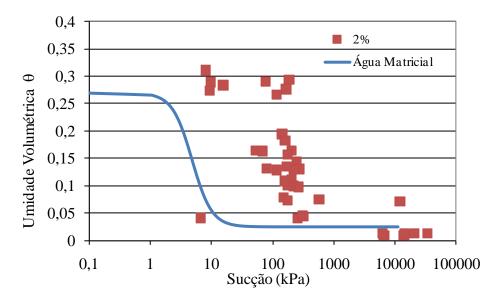


Figura 3.6 Com 2% de óleo.

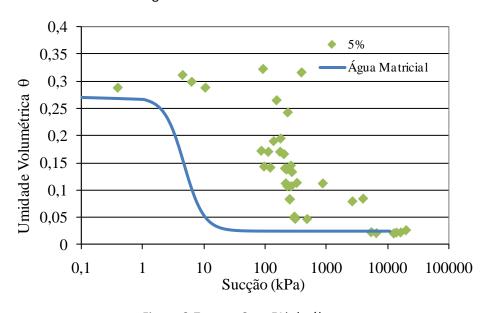


Figura 3.7 Com 5% de óleo.

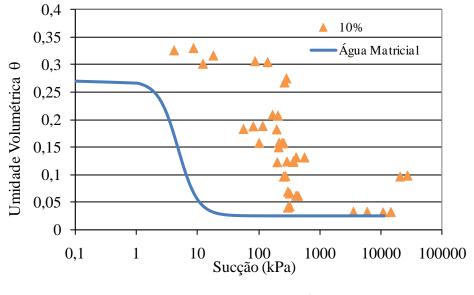


Figura 3.8 Com 10% de óleo.

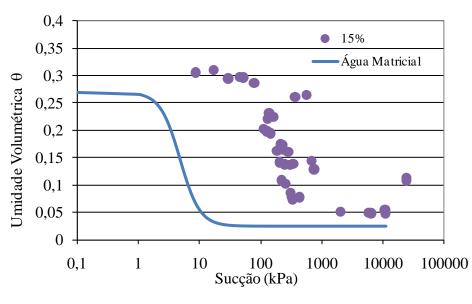


Figura 3.9 Com 15% de óleo.

Comparando os gráficos acima, percebe-se que a umidade volumétrica residual aumenta de acordo com a quantidade de óleo presente no solo nas amostras de 2%, 5%, 10% e 15%. Isso ocorre porque nas condições de ensaio, o óleo não evapora, permanecendo no solo. Para confirmar esta hipótese, será feito no final uma análise da quantidade de óleo presente nos corpos de prova com o Analisador de óleos e graxas.

Está em andamento um ensaio de papel filtro com o solo somente com água, para obter a curva característica da sucção total, que é a soma da sucção matricial com a sucção osmótica. A Figura 3.10 apresenta os dados obtidos até o momento, onde se pode observar que os pontos obtidos com o ensaio de papel filtro estão deslocados para a direita pelo fato de que o ensaio de papel filtro medir a sucção total (matricial + osmótica), e o ensaio com a placa de sucção medir a sucção matricial.

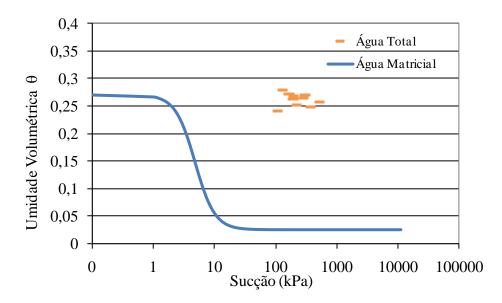


Figura 3.10 Comparação entre sucção mátrica com a sucção total.

Com os dados obtidos até o momento, não foi possível detectar diferenças de comportamento da curva característica entre as amostras com óleo e as amostra somente com água.

Foi observado que é muito difícil manter uma amostra com o grau de saturação perto do máximo, pois os corpos de prova que foram colocados para a estabilização do papel filtro com a umidade perto da saturação, que necessitam cerca de 40 dias de espera, foi notado que depois desse período a umidade já não estava mais perto da saturação.

#### 3.2 Ensaio com o Modelo Físico

Um modelo físico foi construído para simular, e em três dimensões, o derramamento de óleo sobre o solo. A principal característica de um modelo físico é ter as condições de ensaio bem controladas, como início e término do derramamento, densidade do solo, gradiente do aquífero, condições climáticas, etc., o que seria difícil de obter em um caso real.

A partir dos dados obtidos com o modelo físico, será calibrado um modelo numérico para prever o grau de contaminação de uma determinada área contaminada.

Em paralelo, foram executados ensaios com o GPR, para também ser possível detectar as áreas contaminadas, e será utilizado também para ensaios com o instrumento que está em desenvolvimento pela equipe representada por Mário Gongora.

No Anexo I está o procedimento de construção do tanque experimental.

#### 3.2.1 Ensaio de Derramamento de Óleo

Foram executados dois ensaios de derramamento de óleo no tanque experimental.

O primeiro foi executado com a areia seca à umidade higroscópica, o segundo com um determinado nível d'água, e o terceiro com a areia úmida, mas sem nível de água.

O objetivo destes ensaios é de coletar dados sobre o comportamento do óleo quando derramado no solo, como a velocidade de infiltração do óleo no solo e formato da pluma de contaminação formada pelo óleo.

O primeiro ensaio teve como objetivo construir um local com menos variáveis (sem água) para calibrar o GPR. O segundo possui um nível de água para poder observar do comportamento da pluma de contaminação quando atinge o nível de água, e o terceiro foi ajustado para ter um ambiente mais parecido com o real, com o solo úmido, mas sem nível de água perto da superfície.

#### 3.2.1.1 Primeiro ensaio: Tanque experimental com areia seca

Para o primeiro ensaio, foi necessário que a areia estivesse seca, então foi iniciado o procedimento para a secagem. A areia foi seca ao sol espalhada sobre uma lona, e depois de seco, ensacado em sacos de ráfia para ser pesado antes de ser compactado no tanque, possibilitando o controle da densidade do solo dentro do tanque. O índice de vazios do solo foi de e=0.61, com a densidade do solo seco de  $\gamma_d=16.4$  kN/m³.

A compactação da areia foi executada com o auxílio de um sarrafo com uma placa de 20cm por 20cm na base, onde a cada 20 cm de areia colocada no tanque era executado a compactação da camada.

Com o tanque preenchido com a areia compactada, foi posicionado o tubo guia para derramar o óleo (Fig. 3.11). Este tubo tem 27 cm de diâmetro e 27 cm de profundidade, possibilitando o derramamento de 15 litros de óleo de uma só vez. A posição do tubo foi definida de maneira a não ser necessário o reposicionamento no o segundo ensaio.

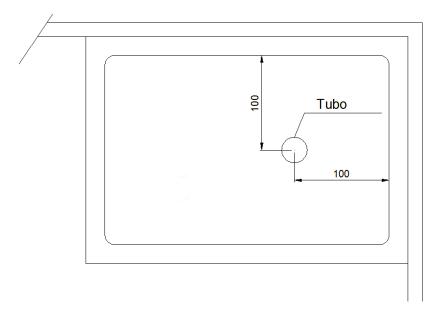


Figura 3.11 Posição do tubo guia.

Posicionado o tubo guia, foi iniciado o primeiro derramamento de óleo. Foram despejados 15 litros de óleo. Logo depois ao derramamento, foi iniciado o monitoramento com o GPR pelo Prof. Porsani (Fig. 3.12). Foram 53 minutos até que todo o óleo contido no tubo infiltrasse no solo.

O Anexo II apresenta os resultados do monitoramento pelo GPR, executado pelo Prof. Porsani do IAG. E a sequência de fotos com horário e detalhe da profundidade do óleo no tubo guia está no Anexo III



Figura 3.12 Início do monitoramento depois do derramamento de óleo.

Depois de onze dias do derramamento, foi iniciada a exumação de amostras do solo contaminado. Para isto, o tanque foi dividido em camadas na vertical de 20 cm cada uma, totalizando sete camadas. Cada camada foi dividida em células de acordo com a Figura 3.13. A numeração das células foi ordenada de maneira a facilitar a organização das amostras coletadas.

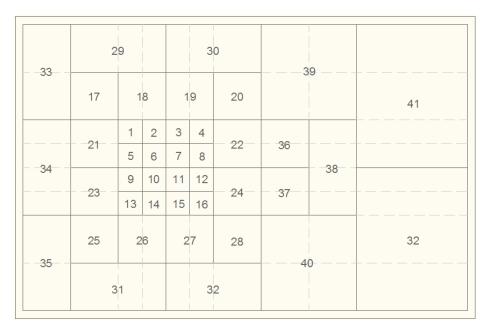


Figura 3.13 Disposição das amostras retiradas.

Para cada camada de 20 cm foram retiradas amostras em recipientes de vidro e com tampa para armazenar (Fig. 3.14). Estas amostras foram para o laboratório, onde foram analisadas com o espectrofotômetro de infravermelho, para saber a concentração de óleo contida na amostra.



Figura 3.14 Retirada de amostras em recipientes de vidro com tampa.

Com a exumação, foi observado que a pluma tem formato cilíndrico, com o diâmetro aproximado de 50 cm. A quantidade de óleo derramado não foi suficiente para atingir o fundo do tanque experimenta, formando no fundo da pluma uma semiesfera (Fig. 3.15).

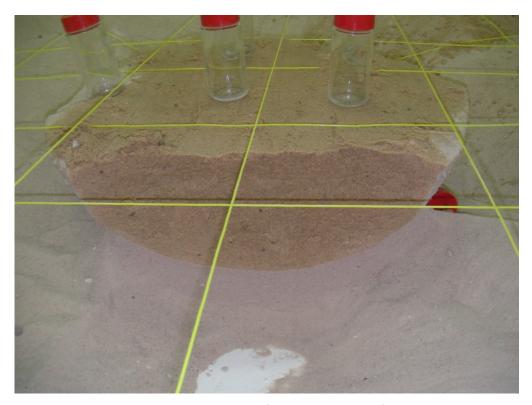


Figura 3.15 Parte inferior da pluma de óleo.

# 3.2.1.2 Segundo ensaio

No segundo ensaio não foi necessário secar a areia. Por isso, a compactação foi executada com o controle de umidade do solo. A cada camada de solo compactado foi retirado duas amostras de solo para determinar a umidade, e a partir disto foi estimada a umidade na compactação.

Com o tanque preenchido com a areia compactada, foi iniciada a saturação do solo por água. Utilizando as entradas de água posicionadas na parte inferior do tanque, iniciou-se a saturação no sentido de baixo para cima, para evitar que bolhas de ar ficassem presas no interior do solo.

Para auxiliar o monitoramento da saturação do solo do tanque, foram utilizado tensímetros, que de acordo com a sucção registrada em cada um, era possível saber o nível d'água no momento. A Figura 3.16 apresenta os tensímetros inseridos no solo nas profundidades de 60, 80, 100 e 120 cm a partir da superfície.



Figura 3.16 Tensímetros inseridos no solo.

Uma vez atingido o objetivo de saturar o solo do tanque, foi iniciada a simulação da situação de um terreno com um nível d'água a cerca de 100 cm de profundidade. Para isso foi utilizado o sistema para controlar o nível d'água, posicionando a primeira caixa com o nível d'água a 90 cm a partir da superfície do tanque, e o segundo tanque a 100 cm da superfície do tanque. A Figura 3.17 apresenta este esquema.

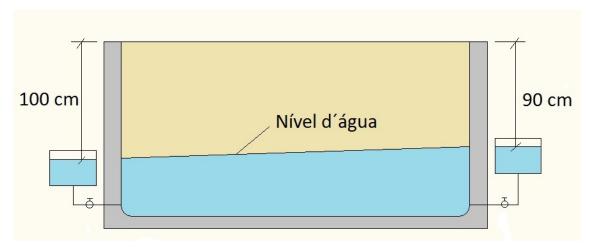


Figura 3.17 Sistema de controle de nível d'água.

Com este esquema, foi gerado um gradiente no nível d'água de 10 cm em 3 metros. Este gradiente tem como objetivo controlar a direção da pluma de contaminação de óleo. Esperou-se dois dias com este fluxo para garantir a estabilidade do sistema.

Com o sistema estabilizado, foi executado o segundo ensaio de derramamento de óleo. Pelo fato do solo estar úmido, o tempo para que o óleo presente no tubo infiltrasse no solo foi cerca de 1 hora e 50 minutos, mais que duas vezes o tempo necessário para a infiltração em solo seco.

Logo após o derramamento foi iniciado o monitoramento pelo GPR da mesma maneira que foi efetuado no primeiro ensaio.

Depois de trinta dias, as amostras de solo foram coletadas de modo semelhante ao primeiro ensaio. Desta vez não foi possível observar claramente a pluma de contaminação, pois não era possível diferenciar onde estava molhado com água ou com óleo.

### 3.2.2 Análise das amostras coletadas

A análise está sendo realizada no Laboratório de Mecânica dos Solos da USP, com o analisador de óleos e graxas da empresa Wilks Enterprise. No momento há apenas os resultados do primeiro ensaio.

## 3.2.2.1 Calibração do equipamento

Antes de analisar as amostras coletadas no tanque experimental, foi necessário executar a calibração do analisador InfraCal TOG/TPH, modelo HATR-T2 (Fig. 3.18). Para isso, foi necessário preparar padrões de concentração conhecida. O solvente utilizado para as análises foi o n-Hexano HPLC da Carlos Erba. O ponto de ebulição é de 69 C°, e como o óleo utilizado tem o fator de dissipação de 0,04% a 90 C°, não há preocupação de o óleo evaporar durante a análise.

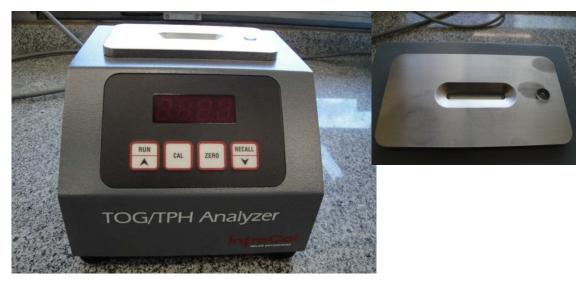


Figura 3.18 Analisador InfraCal TOG/TPH, com o detalhe da plataforma de cristal a direita.

Foram preparados 9 padrões, com concentrações de 1.000, 2.000, 3.000, 4.000, 5.000, 6.000, 7.000, 8.000 e 10.000 mg/L. A unidade mg/L foi adotada no lugar de ppm, pois a densidade do solvente é de 0,662g/cm³, muito longe da densidade da água. Foram preparados os padrões conforma a Tabela 3.5 a seguir.

Tabela 3.5 – Concentração dos padrões.

Concentração do	Peso do óleo	Volume de	Concentração
padrão (mg/L)	colocado (g)	solvente (ml)	real (mg/L)
1.000	0,0222	20	1.110
2.000	0,0523	20	2.615
3.000	0,0634	20	3.170
4.000	0,0830	20	4.150
5.000	0,1019	20	5.095
6.000	0,1203	20	6.015
7.000	0,1490	20	7.450
8.000	0,1645	20	8.225
10.000	0,2039	20	10.145

Para utilizar o equipamento, precisa-se primeiramente fazer sua calibração, que por sua vez, se dá seguindo as seguintes etapas:

## a) Zerar o equipamento

- Limpar a plataforma de cristal com solvente, colocando uma pequena quantidade de solvente, e removendo-a em seguida com um papel macio;
  - Pressionar a tecla ZERO.

## b) Leitura de absorbâncias dos padrões de calibração

- Pressionar e segurar a tecla CAL até que apareça a palavra CAL no visor;
- Dispor sobre a plataforma de cristal uma quantidade definida do padrão de calibração de concentração mais baixa. Pressionar a tecla RUN. Depois de 1 minuto o valor de absorbância será mostrado. O tempo de evaporação do solvente foi ajustado de acordo com as condições do ambiente, de maneira que 1 minuto era suficiente para isso;

- Lavar a plataforma com solvente;
- Dispor sobre a plataforma o segundo padrão de calibração de concentração mais baixa e pressionar a tecla RUN.
  - Novamente anotar o valor de absorbância;
  - Repetir os mesmos procedimentos para todos os padrões.

### c) Edição dos valores de absorbância e suas respectivas concentrações

- Apertar e soltar a tecla CAL até que apareça CAL no visor;
- Apertar e soltar a tecla RECALL até que apareça EDIT;
- Apertar e soltar a tecla CAL, e o visor mostrará "n=00". Se qualquer número diferente de 00 aparecer no visor, use o botão RECALL (este botão pode ser usado como uma seta) para atingir 00.
  - Apertar a tecla CAL e o visor mostrará a palavra EDIT;
  - Apertar e solte a tecla CAL e agora o visor mostrará n=00;
- Utilizando a tecla RUN para subir e RECASLL para descer, entre com o número de pontos de calibração / padrões a serem usados;
- Pressionar e solte a tecla CAL. O visor irá mostrar rapidamente "A01=". Usando a tecla RUN para aumentar e RECALL para diminuir entre com o valor de absorbância correspondente a primeira concentração (mais baixa)
- Apertar e solte a tecla CAL e o visor mostrar rapidamente "C01=". Utilizando as mesmas teclas para aumentar e diminuir, entre com os valores de concentração em mg/L do padrão de calibração correspondente;
- Apertar e solte a tecla CAL e o visor mostrará rapidamente A02. Repita os procedimentos citados;
- Quando acabar a última amostra. Apertar e solte a tecla CAL. O visor mostrará
   IDLE. O analisador está calibrado e pronto para receber amostras.

Porém, ao iniciar a análise das amostras coletadas no tanque experimental, percebeu-se que a concentração de óleo era muito grande, impossibilitando a

utilização da faixa indicada de concentração, que era de 10 a 4000 mg/L, onde a relação de concentração x absorbância era linear.

Para resolver este problema, foi decidido utilizar a curva concentração x absorbância obtida com os padrões para estimar a quantidade de óleo existente nas amostras.

A Figura 3.19 apresenta a curva de concentração por absorbância. Pode se notar que até a concentração de 4000 mg/L, os pontos formam uma reta, mas depois disso inicia-se uma curva.

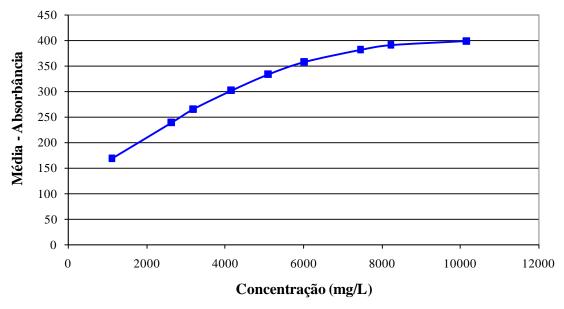


Figura 3.19 Curva de Concentração pela Absorbância do analisador.

Com a calibração devidamente executada, foram analisadas as amostras coletadas no tanque experimental. O procedimento da análise foi baseado no método utilizado por Nascimento, 2003, com algumas adaptações, pois o aparelho utilizado em seu trabalho é diferente.

A sequência da análise foi a seguinte:

- a) Homogeneizar a amostra manualmente por um minuto;
- b) Quartear a amostra até ficar com a quantidade de aproximadamente 20g;

- c) Com o auxílio de um funil, colocar 10 gramas do solo contaminado em um balão volumétrico de 50 ml;
- d) Utilizando uma proveta, colocar 20 ml de solvente no balão volumétrico;
- e) Tampar o balão e extrair o óleo com o auxílio de um agitador orbital a 200 rpm por duas horas;
- f) Com uma pipeta, transferir a quantidade de  $60~\mu l$  para a plataforma de cristal previamente limpa com solvente e efetuar a leitura.

### 3.2.2.2 Análise das amostras coletadas do primeiro ensaio

Foram selecionadas amostras de solo contaminado de maneira a conter três amostras da parte interna da pluma de contaminação, três amostras da região limite da pluma e duas amostras da região fora da pluma.

A Tabela 3.6 apresenta os resultados obtidos com a análise das amostras coletadas do primeiro ensaio no tanque experimental. A terceira coluna apresenta o número correspondente da célula de onde foi coletada a amostra analisada. A Figura 3.13 apresenta a disposição das células.

A concentração em porcentagem foi calculada dividindo o peso de óleo presente na amostra pelo peso da amostra menos o peso do óleo:

$$o(\%) = \frac{P_o}{(P_A - P_o)} \tag{3.1}$$

Onde:

P<sub>o</sub> = Peso do óleo na amostra;

 $P_A$  = Peso da amostra;

o(%) = Concentração de óleo.

Foi observado que as amostras que foram selecionadas da parte interna da pluma de contaminação têm a concentração de óleo semelhante ao longo do seu perfil vertical, as amostras que foram retiradas da borda da pluma possuem certa variação nos valores, pois na coleta, foi misturado areia seca com a areia contaminada, e as amostras que estavam fora da pluma de contaminação não foram contaminadas pelo óleo.

Tabela 3.6 – Resultado da análise das amostras do primeiro ensaio

Camada	Profundidade	Posição	Peso da	Quantidade	Concentração
	(cm)	da Célula	amostra (g)	de óleo (mg)	(%)
1	0~20	22	10,0270	0	0,0
2		1	10,0303	14	0,1
	20~40	4	10,1000	300	3,1
		5	10,1240	156	1,6
		10	10,1481	320	3,3
		12	10,1890	300	3,0
		14	10,0869	260	2,6
		21	10,3103	0	0,0
		24	10,0105	0	0,0
3	40~60	2	10,1661	280	2,8
		4	10,1034	184	1,9
		5	10,1352	280	2,8
		7	10,1012	280	2,9
		13	10,1480	118	1,2
		15	10,0275	260	2,7
		30	10,0016	0	0,0
		21	10,0142	0	0,0
		24	10,1162	0	0,0
4		4	10,1188	80	0,8
	60~80	5	10,0805	80	0,8
		7	10,2682	300	3,0
		12	10,1247	280	2,8
		13	10,0452	0	0,0
		15	10,2799	300	3,0
		30	10,0683	0	0,0
		21	10,0849	0	0,0
		24	10,0148	0	0,0
	80~100	1	10,0660	0	0,0
5		7	10,1234	320	3,3
		9	10,2226	152	1,5
		12	10,0634	320	3,3
		15	10,2295	320	3,2
		24	10,0310	0	0,0
6	100~120	2	10,1276	320	3,3
		5	10,1367	280	2,8
		7	10,1805	320	3,2
		13	10,0290	0	0,0
		15	10,1221	300	3,1
		16	10,1402	280	2,8
		19	10,0845	0	0,0
7	120~140	2	10,1022	122	1,2
		4	10,1545	0	0,0
		9	10,0725	0	0,0
		11	10,1455	320	3,3
		14	10,1097	92	0,9
		16	10,0833	0	0,0
		26	10,0867	0	0,0

### 4. Conclusões Parciais e Atividades Futuras

O óleo presente no solo influencia principalmente na umidade residual do solo em um ensaio de papel filtro. Para confirmar isso, serão executadas análises de concentração de óleo para os corpos de prova utilizados no ensaio de papel filtro.

No primeiro ensaio de derramamento de óleo no tanque experimental foi constatado que a pluma de óleo possui o formato cilíndrico, quando o solo está na umidade higroscópica. Além disso, foi possível detectar que a concentração de óleo não variou ao longo da pluma. Foi executada a análise das amostras do segundo e terceiro tanque, mas não foi possível concluir as análises necessárias para inserir os dados no relatório. Pode se adiantar que o comportamento do óleo em infiltrar em formato de cilindro foi mantido, mesmo com a presença da água.

E por último, será comparado os dados do modelo físico com um modelo numérico, que poderá ser o Visual MODFLOW ou o HSSM, e simulações utilizando o modelo paramétrico de Parker, Lenhard e Kuppusamy, (1987).

## 5. Bibliografia

CASTRO FILHO, G. B. Estudo do Fluxo e Transporte de Gasolina Pura e Misturada com Etanol em Meios Porosos Não Saturados. 2007. 155 p. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

ESSINGTON, M. E. **Soil and Water Chemistry**: an integrative approach / by Michael E. Essington. 2004. 534 p. Boca Raton, CRC Press.

ESTADOS UNIDOS. Environmental Protection Agency. **DNAPL Site Characterization**. 1994. 12 p. Disponível em: <a href="http://www.epa.gov/superfund/health/conmedia/gwdocs/pdfs/dnapl.pdf">http://www.epa.gov/superfund/health/conmedia/gwdocs/pdfs/dnapl.pdf</a>. Acesso de 30 de ago. 2007.

FETTER, C. W. **Contaminant Hydrology**. 1992. 458 p. New York, USA. Macmilan Publishing Company.

HILLEL, D. Environmental Soil Physics. 1998. 771 p. California, USA. Academic Press.

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

LENHARD, R. J., et al. **Measurement of One-Dimensional Transient Three-Phase Flow for Monotonic Liquid Drainage**. 1988. Water Resources Research, V. 24, No. 6, p. 853-863.

LENHARD, R. J. Measurement and Modeling of Three-Phase Saturation-Pressure Hysteresis. 1992. Journal of Contaminant Hydrology, V. 9, p. 234-269.

LENHARD, R. J., JOHNSON, T. G., PARKER, J. C. **Experimental Observations of Nonaqueous-Phase Liquid Subsurface Movement**. 1993. Journal of Contaminant Hydrology, V. 12, p. 79-101.

MARINHO, F. A. M. **Medição de Sucção em Solos**. 1997. In: 3° Simpósio Brasileiro de Solos Não Saturados – ÑSAT97, Rio de Janeiro, Anais.. p. 373-397. MITCHELL, J. K. **Fundamentals of Soil Behavior**. 1993. 437 p. New York, John Wiley & Sons, Inc.

NASCIMENTO, A. R. Avaliação do Desempenho do Método de Determinação de TPH (Total Petroleum Hydrocarbon) em Areia por Detecção no Infravermelho. 2003. 100 p. Dissertação (Mestrado). Departamento de Metrologia para a Qualidade Industrial, Pontifícia Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

NASCIMENTO, A. R. et al. Avaliação do Desempenho Analítico do Método de Determinação de TPH (Total Petroleum Hydrocarbon) por Detecção no Infravermelho. 2008. Eclética Química, v. 33, n. 1, p. 35 – 42.

NEWELL, C. J. et. al. **Ground Water Issue:** Light Nonaqueous Phase Liquids. United States Environmental Protection Agency. 1995. 28 p. Disponível em: <a href="http://www.epa.gov/tio/tsp/download/lnapl.pdf">http://www.epa.gov/tio/tsp/download/lnapl.pdf</a>>. Acesso em 30 ago. 2007.

PARKER, J. C., LENHARD, R. J., e Kuppusamy, T. A Parametric Model Constitutive Proprieties Governing Multiphase Flow in Porous Media. 1987. Water Resource Research, v. 23, n. 4, p. 618 – 624.

TELHADO, M. C. S. C. L. **Avaliação as Biodisponibilidade de Contaminante Orgânico em Solo**. 2009. 115 p. Dissertação (Mestrado). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

TROVÃO, R. S. Análise Ambiental de Solos e Águas Subterrâneas Contaminadas com Gasolina: estudo de caso no município de Guarulhos – SP. 2006. 157 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

VAN GELL, P. J., SYKES, J. F. Laboratory and Model Simulations of a LNAPL Spill in a Variably-Saturated Sand, 1. Laboratory Experiment and Image Analysis Techniques. 1994a. Journal of Contaminant Hydrology, V. 17, p. 1-25.

VAN GELL, P. J., SYKES, J. F. Laboratory and Model Simulations of a LNAPL Spill in a Variably-Saturated Sand, 2. Comparison of Laboratory and Model Results. 1994b. Journal of Contaminant Hydrology, V. 17, p. 27-53.

VIVIAN, J. B. Utilização do Método de Papel Filtro para a Determinação das Curvas Características de um Solo Coluvionar Não Saturado Contaminado com Óleo Diesel. 2008. 100 p. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

### Anexo I – Construção do Tanque Experimental

O tanque experimental foi construído dentro de uma sala isolada, com ponto de água e energia elétrica. As dimensões do tanque foram limitadas pelas dimensões da sala.

O tanque experimental possui as medidas aproximadas de 2 metros de largura, 3 metros de comprimento e 1,4 metros de profundidade. A Figura I.1 apresenta o projeto do tanque experimental, e as Figuras I.2 e I.3, as fotos referentes às etapas de construção. Foi utilizado concreto armado para a fundação do tanque, onde foi colocada uma tela de aço por toda a sua extensão. As paredes são de bloco de concreto, como pode ser observado na Figura X.

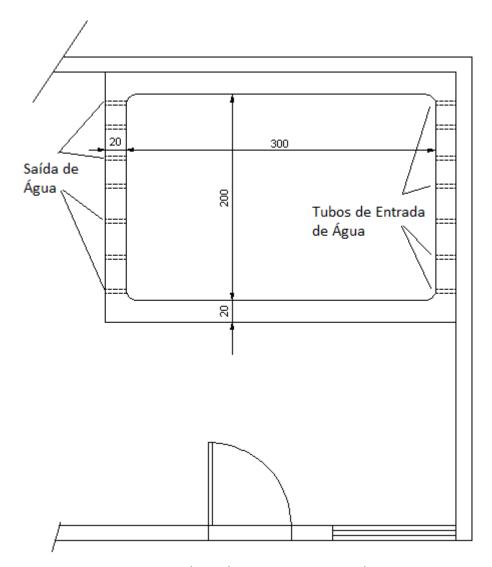


Figura I.1 - Planta do tanque experimental.



Figura I.2 - Início das obras — escavação da fundação.



Figura I.3 - Levantamento das fiadas de bloco de concreto.

A cada duas fiada de blocos foi inserida uma vigota com armação, para que o tanque resista à compactação do solo a ser executada no seu interior.

A Figura I.4 apresenta a parte interna do tanque, onde foi aplicado o impermeabilizante. No fundo do tanque, estão instaladas as entradas e saídas de água.



Figura I.4 - Revestimento da parte interna do tanque com material impermeabilizante.

As entradas de água estão localizadas no lado menor. O detalhe da saída de água está mostrada na Figura I.5. Onde foi colocada uma tela para evitar a saída de material pela tubulação. Para controlar o nível da água no tanque experimental, foi instalado um sistema composto por dois reservatórios ligados por tubos, como mostra a Figura I.6. Com os controles do nível d'água de entrada e saída foi possível impor o gradiente desejado para gerar o fluxo de água.



Figura I.5 - Detalhe da saída de água.



Figura I.6 - Sistema para regular o nível da água.

Para a impermeabilização do tanque, foi utilizada uma camada de reboco com a argamassa misturada com Vedacit e posteriormente revestida com o produto denominado Coberit, provendo impermeabilidade e resistência química ao interior do tanque.

#### Anexo II - Resultado Monitoramento com o GPR

O grupo do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, liderado pelo Professor Porsani, executou o ensaio com o equipamento GPR (Ground Penetrating Radar) para avaliar as mudanças nas propriedades físicas do solo com óleo mineral. O GPR é baseado na emissão e recepção de ondas eletromagnéticas de alta frequência no solo, que para este ensaio foi utilizado a antena de 200 MHz.

O ensaio com o GPR foi executado de maneira a obter a evolução do perfil da pluma de contaminação pelo óleo no tempo, com intervalos entre as medidas de 10 minutos. Este perfil passou por cima do tubo de PVC que serviu para o derrame controlado do óleo.

Além disso, foi executado a aquisição de dados do tanque inteiro, com os perfis adquiridos de 10 em 10cm, nas direções x e y, considerando o lado maior como eixo x e o lado menor como o eixo y (Fig. II.1)

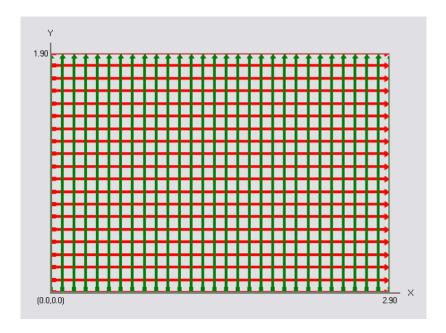


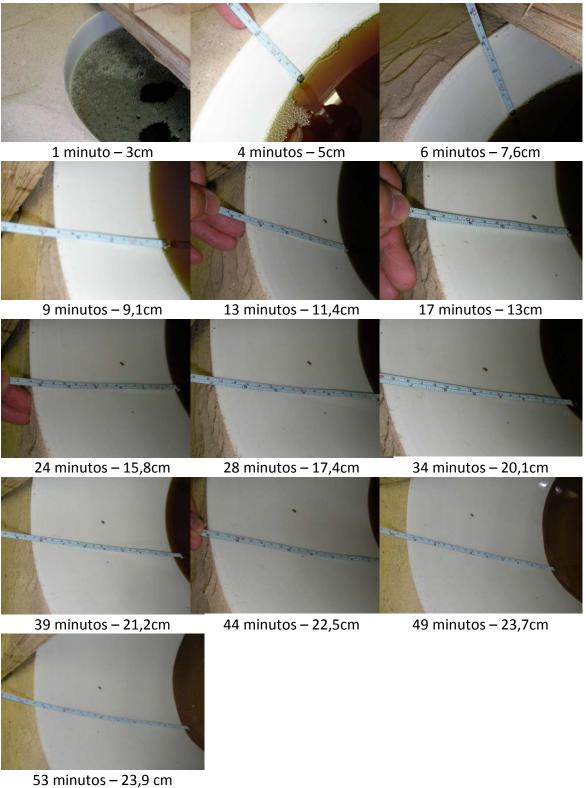
Figura II.1 – Distribuição dos perfis adquiridos pelo GPR.

Foi medida a constante dielétrica do óleo mineral utilizado no laboratório do IEE USP (Instituto de Eletrotécnica e Energia da USP), com o resultado de  $\epsilon$  = 2,25, onde a constante dielétrica do vácuo é considerada como e = 1, e da água é de  $\epsilon$  = 80, para

20°C. Com o GPR, foi possível determinar a constante dielétrica da areia seca, que foi de  $\epsilon$  = 3.

Para o primeiro ensaio no tanque (com areia seca), foi constatado que não é possível detectar diferenças entre o óleo mineral e a areia seca, pois a constante dielétrica do óleo e da areia seca foi semelhante.

Anexo III – Sequência de fotos com o horário e profundidade do óleo no tubo guia.



53 minutos – 23,9 cm Todo o óleo do tubo foi para o solo