

Henry Xavier Corseuil |
Marcio Roberto Schneider |
Admir José Giachini |
André Moreira de Souza Filho |
organização...

Avaliação da eficiência de impermeabilização de **bacias de contenção** **em áreas petrolíferas**

Avaliação da eficiência
de impermeabilização
de bacias de contenção
em áreas petrolíferas

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

Reitor

Ubaldo Cesar Balthazar

Vice-Reitora

Alacoque Lorenzini Erdmann

EDITORA DA UFSC

Diretora Executiva

Gleisy Regina Bóries Fachin

Conselho Editorial

Gleisy Regina Bóries Fachin (Presidente)

Adriano Luiz Duarte

Aguinaldo Roberto Pinto

Amarilis Laurenti

Carlos Luiz Cardoso

Eliete Cibele Cipriano Vaz

Fernando Luis Peixoto

Ione Ribeiro Valle

José Paulo Speck Pereira

Josimari Telino de Lacerda

Katia Jakovljevic Pudla Wagner

Luis Alberto Gómez

Marília de Nardin Budó

Sandro Braga

Editora da UFSC

Campus Universitário – Trindade

88040-900 – Florianópolis-SC

Fone: (48) 3721-9408

editora@contato.ufsc.br

www.editora.ufsc.br

Henry Xavier Corseuil • Marcio Roberto Schneider
Admir José Giachini • André Moreira de Souza Filho
organização

Avaliação da eficiência de impermeabilização de bacias de contenção em áreas petrolíferas

© 2020 Editora da UFSC

Coordenação editorial:

Flavia Vicenzi

Capa:

Paulo Roberto da Silva

Editoração:

Cristiano Tarouco

Revisão:

Heloisa Hübbe de Miranda

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária da Universidade Federal de Santa Catarina

A945

Avaliação da eficiência de impermeabilização de bacias de contenção em áreas petrolíferas [recurso eletrônico] / organizadores, Henry Xavier Corseuil ... [et al.]. – Florianópolis : Editora da UFSC, 2020. 211 p. : il., gráf., tab.

ISBN 978-65-5805-000-1

E-book (PDF).

Disponível em: <editora.ufsc.br/estante-aberta>

1. Impermeabilização – Avaliação. 2. Petróleo – Armazenamento. 3. Solos – Permeabilidade. 4. Engenharia ambiental. I. Corseuil, Henry Xavier.

CDU: 517.926

Ficha técnica elaborada por Suélen Andrade – CRB 14/1666



Este livro está sob a licença Creative Commons, que segue o princípio do acesso público à informação. O livro pode ser compartilhado desde que atribuídos os devidos créditos de autoria. Não é permitida nenhuma forma de alteração ou a sua utilização para fins comerciais.

br.creativecommons.org

Sumário

PREFÁCIO	9
APRESENTAÇÃO.....	12
CAPÍTULO 1 Bacias de contenção de tanques aéreos ...	21
1.1 Principais causas de derramamentos e vazamentos em tanques aéreos de armazenamento e medidas preventivas.....	21
1.2 Referências nacionais e internacionais relacionadas à impermeabilização de bacias de contenção em terminais de armazenamento.....	27
1.3 Alternativas de tecnologias de impermeabilização e limitações	33
1.3.1 Revestimentos de concreto.....	33
1.3.2 Geomembranas	34
1.3.3 Solo argiloso compactado	37
1.3.4 Outras tecnologias de impermeabilização	40

CAPÍTULO 2	Permeabilidade em meios porosos	43
2.1	Meios granulares	44
2.1.1	Coeficiente de permeabilidade em meio saturado	44
2.1.2	Permeabilidade intrínseca	48
2.2	Meios argilosos	51
2.2.1	Propriedades das argilas	51
2.2.2	Sistema solo-água	60
2.2.3	Coeficiente de permeabilidade saturado em meios argilosos	61
CAPÍTULO 3	Fluxo e transporte de LNAPL através da zona não saturada	80
3.1	Modelo conceitual	80
3.2	Propriedades do fluido	92
3.2.1	Densidade, viscosidade dinâmica, viscosidade cinemática e mobilidade	92
3.2.2	Tensão superficial e interfacial	93
3.2.3	Adsorção, espalhamento do líquido sobre o solo, molhabilidade e ângulo de contato	94
3.2.4	Pressão capilar e Lei de Young-Laplace	96
3.2.5	Adsorção, constante dielétrica e polaridade dos líquidos	97
3.3	Relações permeabilidade, saturação e sucção matricial $k-S-P$	98
3.3.1	Saturação (S)	99
3.3.2	Curva característica do solo ($S-P$)	100
3.3.3	Coeficiente de permeabilidade relativa ($k-S$)	107
3.4	Modelos simplificados para o fluxo do LNAPL na zona não saturada	109

CAPÍTULO 4	Métodos de caracterização do solo das bacias de contenção	112
4.1	Procedimento de coleta de amostras indeformadas	112
4.1.1	Método convencional de coleta de amostras indeformadas	113
4.1.2	Método alternativo de coleta de amostras indeformadas	115
4.2	Conteúdo de água do solo	117
4.3	Peso específico aparente natural e seco do solo	121
4.4	Peso específico real dos grãos	122
4.5	Porosidade total do solo	123
4.6	Granulometria e textura do solo	123
4.7	Identificação dos argilominerais do solo	129
4.8	Curva característica do solo	132
4.9	Coeficiente de permeabilidade em solos da zona não saturada	135
4.9.1	Métodos indiretos	136
4.9.2	Ensaio de campo	138
4.9.3	Ensaio de laboratório	141
CAPÍTULO 5	Estudo em bancada: investigação da permeabilidade dos meios porosos argilosos	148
5.1	Caracterização dos meios porosos e dos líquidos percolados	149
5.1.1	Composição do meio poroso	149
5.1.2	Análise química das argilas	150
5.1.3	Propriedades físicas dos líquidos percolados	151

5.2	Permeabilidade das amostras constituídas de areia pura.....	152
5.3	Permeabilidade das amostras constituídas de bentonita	156
5.4	Permeabilidade das amostras constituídas de caulinita	159

CAPÍTULO 6 **Estudo de caso: terminais
de armazenamento de petróleo
e derivados** **164**

6.1	Propriedades dos solos das bacias de contenção.....	165
6.1.1	Granulometria dos solos	166
6.1.2	Argilominerais presentes nos solos das bacias de contenção	170
6.1.3	Coefficiente de permeabilidade nos solos das bacias de contenção	173

CAPÍTULO 7 **Exemplo de aplicação: avaliação
da eficiência de impermeabilização
de bacias de contenção** **183**

7.1	Critérios para a impermeabilização de bacias de contenção	183
7.2	Exemplo de aplicação	187

REFERÊNCIAS..... 193

SOBRE OS AUTORES..... 208

Prefácio

Há mais de vinte anos à frente de trabalhos científicos em parceria com a Petrobras, conhecemos de perto os profissionais e os seus desafios na conciliação entre o desenvolvimento da indústria do petróleo e as questões ambientais. A política de meio ambiente da Petrobras associada às exigências dos processos de licenciamento ambiental (estabelecidas pelas instituições governamentais de controle da poluição) exigem medidas de proteção sobre os potenciais impactos durante os processos de transporte e armazenamento de petróleo, derivados e biocombustíveis. Essa parceria tem sido de grande importância, tanto para a Petrobras quanto para nós, da Universidade, permitindo que o conhecimento e os esforços para o desenvolvimento de soluções inovadoras sejam aplicados à problemática real do setor industrial que ainda não possui soluções tecnológicas conhecidas para muitos dos problemas que lhes são impostos.

Este livro é resultado de diversas pesquisas realizadas na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) em parceria com a Universidade Federal da Bahia (UFBA), sobre os critérios de avaliação da eficiência de impermeabilização de bacias de contenção em terminais de armazenamento de petróleo e derivados durante os anos de 2004 a 2009. Ainda em 2003, a Petrobras Transporte S.A. (Transpetro) e o Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello (Cenpes) nos procuraram na UFSC para discutir as exigências de diversos órgãos ambientais estaduais quanto ao atendimento à NBR 7505-1 de agosto de 2000 (norma vigente à época).

O ponto principal da discussão era se o atendimento à norma, a qual definia critérios de impermeabilização de bacias de contenção, construídas em solo, com base na permeabilidade à água, seria adequado em caso de vazamentos de petróleo ou derivados. Assim, iniciamos uma ampla série de ensaios laboratoriais de permeabilidade com amostras indeformadas de solo provenientes de bacias de contenção de terminais da Transpetro, em diferentes regiões do país, utilizando como fluido o produto armazenado em cada tanque.

Os resultados demonstraram que a permeabilidade do solo à água pode diferir em várias ordens de grandeza, quando comparado à permeabilidade aos hidrocarbonetos de petróleo. Observamos que isso pode ocorrer em função da diferença entre a viscosidade e a densidade dos produtos, mas, em casos específicos, também devido à interação elétrica do solo com a água, fato que não ocorre com os hidrocarbonetos de petróleo, devido à característica apolar dessas substâncias. Portanto, foi observado que a permeabilidade à água não é o melhor parâmetro para avaliação da permeabilidade das bacias de contenção.

Um critério mais razoável deveria levar em conta a permeabilidade do produto armazenado em função do tipo de solo da bacia de contenção. Isso permitiria dimensionar, de forma mais adequada, o tempo de resposta dos planos de contingenciamento, evitando que pontos de exposição potenciais fossem afetados em caso de derramamentos.

Fora desse contexto, a NBR 7505-1 foi revisada várias vezes pela ABNT, mas manteve o critério de permeabilidade à água como referência para os sistemas secundários de contenção de vazamentos, o que motivou a divulgação do nosso trabalho em um livro.

Considerando a abordagem inovadora e a ampla aplicação dos resultados obtidos, a UFSC conquistou a 3ª edição do Prêmio Petrobras de Tecnologia (2006/2007), na categoria mestrado, no tema Preservação Ambiental, por meio do artigo intitulado “Proposta de investigação da eficiência de impermeabilização das bacias de contenção de terminais de armazenamento de petróleo e derivados”, de autoria de Carlos José de Amorim Júnior e de Henry Xavier Corseuil, ambos do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (PPGEA/UFSC). Esperamos que os resultados apresentados neste livro alcancem de forma mais ampla os atores envolvidos na busca de soluções mais adequadas de proteção ambiental para o caso de bacias de contenção de terminais de armazenamento de petróleo, derivados e biocombustíveis.

Apresentação

A indústria petrolífera está no centro do sistema produtivo contemporâneo e serve de base para o desenvolvimento de vários e poderosos setores industriais. Além disso, o petróleo ainda é a principal fonte de energia da matriz energética mundial. O Brasil produz, armazena, distribui e revende grandes quantidades de petróleo e derivados, sendo esta uma das principais indústrias do país.

A magnitude da indústria do petróleo no Brasil pode ser avaliada por meio dos dados do Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2018). Devido às descobertas na área do pré-sal, as reservas brasileiras provadas chegaram a 12,8 bilhões de barris de petróleo, com produção de 2.734 barris/dia. Das reservas brasileiras, 96% localizam-se no mar e 4% em jazidas terrestres. Apesar dessa predominância da produção nos campos marítimos, 90% dos 7.989 poços produtores estão localizados em terra. Para atender a demanda nacional, no fim de 2017 o parque de refino brasileiro passou a contar com 18 refinarias com capacidade de processar 2,4 milhões de barris/dia. Para viabilizar a movimentação de petróleo, derivados e etanol no território nacional, o Brasil dispõe de 107 terminais autorizados, sendo seis fluviais, dois lacustres, 52 marítimos e 48 terrestres, totalizando 1.922 tanques de armazenamento. A capacidade nominal de armazenamento é de 13,2 milhões de m³, dos quais 37,6% são destinados ao petróleo, 58,8% aos derivados e etanol e 3,6% ao gás liquefeito de petróleo (GLP). A infraestrutura dutoviária nacional, destinada à movimentação de petróleo,

derivados, gás natural e outros produtos, é composta por 618 dutos que somavam 19,7 mil km no fim de 2017. O Brasil conta ainda com 293 bases de distribuição de combustíveis líquidos autorizadas, com capacidade nominal de armazenamento de 2,7 milhões de m³ de combustíveis líquidos (exceto GLP) e 41.984 postos revendedores de combustíveis automotivos.

O grande volume armazenado de petróleo, derivados e biocombustíveis no território nacional e a base histórica de derramamentos no Brasil e no exterior são indicativos do potencial de ocorrência de vazamentos. A liberação de hidrocarbonetos de petróleo no meio ambiente pode acarretar impactos graves, tanto pela magnitude como pela dificuldade de recuperação dos ecossistemas, o que torna uma ameaça aos solos, às águas subterrâneas, às águas superficiais e ao ar atmosférico. Além dos danos ambientais, pode haver consequências diretas à saúde humana, impactos financeiros pela desvalorização de propriedades, restrições ao uso do solo e elevados custos para a recuperação das áreas contaminadas, as quais poderão levar décadas para serem totalmente reparadas.

No Brasil, ainda existe pouca informação sobre o número de áreas contaminadas. Entretanto, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), órgão de controle ambiental, dispõe de informações detalhadas sobre áreas impactadas do estado. O cadastro totalizou, em dezembro de 2019, um número de 6.285 áreas contaminadas (CETESB, 2019). Os principais grupos de contaminantes encontrados nas áreas contaminadas foram: solventes aromáticos, combustíveis líquidos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), solventes halogenados e metais. Os postos de combustíveis e as atividades industriais destacam-se na lista de áreas contaminadas da CETESB como principais responsáveis pelos impactos, representando 71% e 20% dos casos, respectivamente.

As principais fontes de contaminação de solos e águas subterrâneas têm sido os vazamentos de tanques de armazenamento de hidrocarbonetos de petróleo.

Comparativamente, nos Estados Unidos, o Programa Federal Underground Storage Tank (UST), da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, relatou até março de 2020 mais de 557 mil casos de derramamentos provenientes de tanques de armazenamento (USEPA, 2020).

Para minimizar os impactos da contaminação do solo e da água subterrânea são empregadas as mais variadas tecnologias de remediação, que geralmente estão associadas a custos elevados e longos períodos de execução. Os custos para remediar os impactos causados podem chegar à casa dos milhões de dólares, dependendo da magnitude do impacto, do risco associado à contaminação e das características da área contaminada. Períodos de mais de dez anos até o completo fechamento do caso perante os órgãos competentes são também bastante comuns.

Com o crescente e elevado número de áreas impactadas ficou evidente a necessidade de se desenvolver mecanismos de proteção e prevenção da contaminação do solo e da água subterrânea. Em países em desenvolvimento, como o Brasil, em que as demandas sociais e de infraestrutura são muito altas, a questão ambiental é frequentemente relegada a um segundo plano por insuficiência ou ausência de alocação de recursos para este fim. Assim sendo, em áreas de armazenamento e distribuição de combustíveis, a aplicação de mecanismos de prevenção é a estratégia mais adequada.

Um dos principais mecanismos de prevenção de contaminação das águas subterrâneas é a impermeabilização por meio da aplicação de camadas de solo argiloso compactado. Em terminais terrestres são construídas bacias de contenção ao redor dos tanques verticais de armazenamento para conter lateral e verticalmente eventuais vazamentos. O solo

argiloso compactado é o material empregado predominantemente na impermeabilização dessas estruturas de contenção devido à eficiência comprovada na retenção da água e ao baixo custo de implementação. Além disso, são construídas contenções primárias de concreto para captação de pequenos derramamentos de óleo que possam ocorrer durante operações de manutenção.

No Brasil, o conjunto de normas NBR 17505, da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), é a principal referência que especifica os requisitos exigíveis de parques de tanques de armazenamento de produtos inflamáveis ou combustíveis. Especificamente sobre as diretrizes para os sistemas de contenção secundários, a principal referência técnica é a norma NBR 17505-2:2015 – Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis – Parte 2: Armazenamento em tanques, em vasos e em recipientes portáteis com capacidade superior a 3 000 L, em substituição às normas NBR 17505-2:2013, NBR 17505:2006 e NBR 7505-1:2000 (ABNT, 2015). Com a evolução das Normas Técnicas, diversos detalhes técnicos e construtivos foram acrescentados para a melhoria da eficiência das bacias de contenção. Contudo, o critério que define a permeabilidade máxima na área de contenção se manteve. Assim, o item 5.9.1.2.5 da NBR 17505-2:2015 estabelece que

O coeficiente de permeabilidade máximo das paredes do dique e do piso da bacia deve ser de 10^{-6} cm/s, referenciado à água a 20 °C e a uma coluna de água igual à altura do dique. Para o armazenamento de líquidos estáveis, podem ser aceitas bacias de contenção com o coeficiente de permeabilidade máximo de 10^{-4} cm/s, referenciado à água a 20 °C, quando existirem canaletas em concreto armado, com área de escoamento mínimo de 900 cm² em torno dos

tanques e demais pontos passíveis de vazamentos e direcionando, preferencialmente, os vazamentos para o sistema de drenagem.

Apesar da evolução e detalhamento dos critérios de impermeabilização das bacias de contenção para tanques aéreos de terminais de combustíveis, as Normas Técnicas relacionam a permeabilidade do piso e dos diques de contenção com a permeabilidade à água, sem considerar que os produtos armazenados nos tanques podem possuir características intrínsecas que afetam a mobilidade através do material utilizado na impermeabilização. Na utilização de solo para a impermeabilização de áreas de bacias de contenção, o coeficiente de permeabilidade da ordem de 10^{-6} a 10^{-4} cm/s (referenciado à água) é facilmente alcançado por meio do recobrimento do local com material argiloso compactado. No entanto, vários pesquisadores¹ relataram que solos argilosos submetidos à infiltração de líquidos orgânicos apresentam coeficientes de permeabilidade superiores aos obtidos em ensaios com água.

A literatura relata que em muitas aplicações, mesmo tendo-se obedecido às normas técnicas de forma rigorosa, as bacias de contenção não oferecem proteção efetiva ao solo e aos recursos hídricos subterâneos. McCaulou e Huling (1999) indicam a utilização de barreiras de argila expansiva (bentonita) em sítios de resíduos perigosos, para separar líquidos densos e imiscíveis com água, designados na língua inglesa como *Dense Non-Aqueous Phase Liquids* (DNAPLs). Esses autores demonstraram que DNAPLs em alta concentração podem comprometer a integridade estrutural da barreira argilosa, e concluíram que as normas

¹ Cf. Mesri e Olson (1971), Anderson (1981), Brown e Anderson (1983), Brown e Thomas (1984), Gilligan e Clemence (1984), Anderson *et al.* (1985), Fernandez e Quigley (1985), Schramm *et al.* (1986), Uppot e Stephenson (1989), Budhu *et al.* (1991), Li *et al.* (1996), Lo e Yang (2001), Oliveira (2001), Melegari *et al.* (2004) e Amorim Júnior (2007).

vigentes recomendadas pela USEPA (1992) para a construção de revestimento de poços e barreiras para a contenção de resíduos em sítios de resíduos perigosos poderiam estar inadequadas.

Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental apresenta orientações sobre os procedimentos de controle e prevenção da poluição por derramamentos de óleo em áreas de armazenamento de combustíveis por meio do manual técnico denominado *Spill Prevention, Control, and Countermeasure Guidance for Regional Inspectors (SPCC)* (USEPA, 2013). Esse documento estabelece que todo o sistema de contenção secundária, incluindo as paredes e o piso, seja capaz de conter derramamentos dos produtos armazenados de forma que qualquer descarga de produto seja contida antes que ocorra a limpeza do local do derramamento. As diretrizes da USEPA (2013) não especificam a condutividade hidráulica ou os critérios de tempo de retenção do produto derramado. Dessa forma, o projeto do sistema de contenção deve associar a capacidade de contenção de derramamentos da área de interesse com os sistemas de contingenciamento, considerando as condições específicas do local, como as propriedades de produto armazenado, as características do solo e a existência de bens a proteger.

No Brasil, os órgãos de controle ambiental têm exigido das companhias de petróleo que as bacias de contenção em terminais de armazenamento atendam aos critérios de impermeabilização estabelecidos pela norma NBR 17505-2:2015, o qual baseia os critérios de contenção hidráulica unicamente no coeficiente de permeabilidade referenciado à água. Para estarem em conformidade com as normas, muitos terminais utilizam tecnologias convencionais de impermeabilização de bacias de contenção como solo argiloso expansivo compactado. Essas tecnologias, além de demandarem custos na ordem de milhões de reais para os terminais, podem não ser suficientes para garantir uma efetiva proteção

ambiental, em caso de derramamentos. Assim, uma das principais questões a serem respondidas por meio do estudo de avaliação da eficiência de impermeabilização de bacias de contenção talvez não seja “Quais devem ser os valores máximos de coeficiente de permeabilidade referenciados à água das bacias de contenção?”, mas sim “Qual deve ser o tempo máximo que o petróleo e seus derivados podem ficar retidos nas bacias de contenção de forma que seja possível o acionamento dos planos de emergência sem que o produto derramado cause maiores prejuízos à saúde humana e ao meio ambiente?”. Para fornecer subsídios técnicos e responder a esta questão, o livro está dividido em sete capítulos.

O Capítulo 1 contextualiza a problemática, identificando as principais causas de derramamentos e vazamentos em bacias de contenção de tanques aéreos de armazenamento de petróleo e derivados e medidas preventivas. Apresenta as referências nacionais e internacionais relacionadas à impermeabilização de bacias de contenção em terminais de armazenamento, bem como as práticas de alternativas de tecnologias de impermeabilização e respectivas limitações.

O Capítulo 2 discute a permeabilidade de líquidos em meios porosos granulares e argilosos. Permite compreender os fundamentos técnicos associados às limitações da aplicação de certas referências nacionais e internacionais relacionadas à impermeabilização de bacias de contenção, bem como das práticas de alternativas de tecnologias de impermeabilização, apresentadas no capítulo anterior. Também possibilita entender a distinção do comportamento da permeabilidade entre meios porosos granulares e argilosos, para diferentes líquidos percolantes, um dos tópicos mais sensíveis em estudos de avaliação da eficiência de impermeabilização de bacias de contenção.

O Capítulo 3 apresenta o modelo conceitual do fluxo e transporte vertical de petróleo e derivados (conhecidos também como líquidos imiscíveis mais leves que a água, cuja denominação na literatura inglesa é *Light Non-Aqueous Phase Liquid* – LNAPL) através da zona não saturada, em eventual derramamento em bacias de contenção de tanques aéreos de armazenamento. Entender o potencial do movimento e persistência do LNAPL no ambiente é fator decisivo para a caracterização e análise do solo impactado. Portanto, esse capítulo também discute os principais fatores que governam a migração e distribuição do LNAPL na zona não saturada, tais como: geologia e hidrogeologia local, propriedades do LNAPL e relação *k-S-P* (permeabilidade – saturação – sucção matricial).

O Capítulo 4 aborda procedimentos de coleta de amostras e metodologias analíticas para a determinação das principais propriedades do solo de bacias de contenção, discutidas no capítulo anterior. Essa caracterização torna estudos de modelagem do fluxo e transporte de líquidos na zona não saturada mais aderente à especificidade de cada bacia de contenção, permitindo aprimorar a tomada de decisão referente às ações de impermeabilização e controle tecnológico.

O Capítulo 5 apresenta o estudo em bancada realizado pelos autores, a fim de fortalecer o entendimento da distinção do comportamento da permeabilidade entre meios porosos granulares e argilosos, para diferentes líquidos percolantes. O estudo em bancada foi realizado por meio de experimentos de fluxo utilizando-se permeâmetros de parede fixa, investigando a função condutividade hidráulica saturada de sedimentos argilosos quando percolados por uma única fase, água ou líquidos combustíveis automotivos nacionais (como álcool hidratado), óleo diesel, gasolina com álcool anidro e gasolina pura, todos esses mais leves que a água, além de tetracloreto de carbono, um líquido mais denso que a água.

Já no Capítulo 6 são discutidos os resultados dos estudos de caso realizados em terminais de armazenamento de petróleo e derivados, a fim de corroborar com os resultados dos ensaios em bancada apresentados no capítulo anterior. Os estudos envolveram coletas de amostras de solos de diques e bases de bacias de contenção de sete terminais de armazenamento de petróleo e derivados, localizados em diferentes regiões do Brasil. Foi avaliada a influência do líquido percolado na determinação do coeficiente de permeabilidade dos solos amostrados nas bacias de contenção através de ensaios de permeabilidade referenciados à água e aos produtos neles armazenados.

Por fim, o Capítulo 7 busca consolidar toda a discussão técnica apresentada nos capítulos anteriores, a partir de um exemplo de aplicação da avaliação da eficiência de impermeabilização de bacias de contenção, utilizando critérios que considerem as especificidades de cada local. Essas medidas têm por objetivo tornarem as tomadas de decisões sobre impermeabilizações eficazes, possibilitando uma melhor alocação de recursos técnicos e econômicos nas áreas com real potencial de contaminação.

Agradecemos à doutora Juliana Vaz Bevilaqua, gerente de Biotecnologia, à doutora Adriana Ururahy Soriano, consultora sênior, ao mestre Mário do Rosário, consultor técnico aposentado, todos da Petrobras/Cenpes/PDISO/BIO, e a Jorge Ubirajara Evangelista Coelho, gerente de meio ambiente da Transpetro, pelo suporte no desenvolvimento de projetos de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação (PD&I) que nos permitiram ampliar o conhecimento sobre o gerenciamento de áreas contaminadas no Brasil.

Os organizadores

Capítulo 1

Bacias de contenção de tanques aéreos

Marcio Roberto Schneider
Henry Xavier Corseuil
Leonardo Mitidiero Mansor

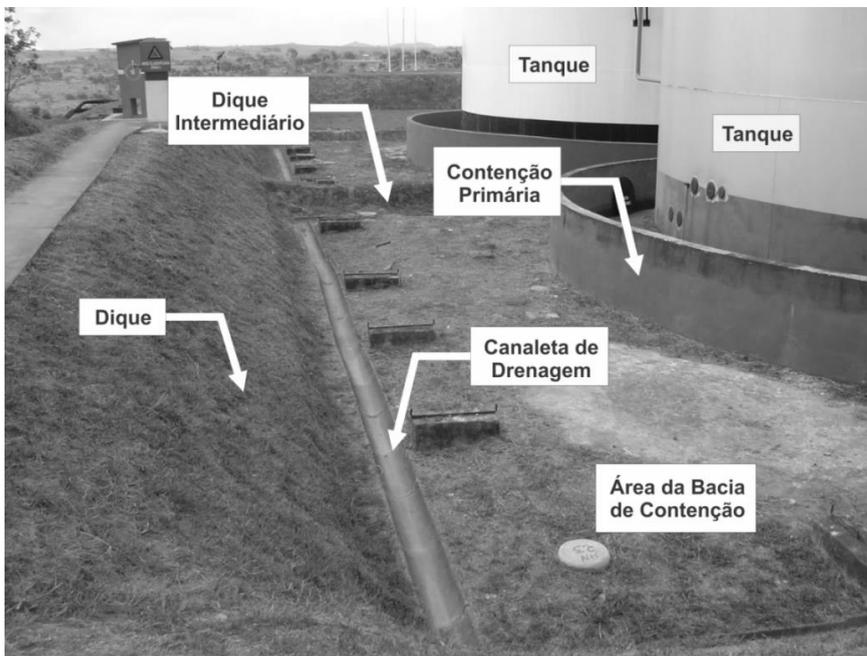
1.1 Principais causas de derramamentos e vazamentos em tanques aéreos de armazenamento e medidas preventivas

Dentro da logística de abastecimento e de distribuição de petróleo e derivados, os terminais e bases são unidades com a função de recebimento, armazenamento e distribuição desses produtos. Inerentes à atividade desenvolvida nos terminais e bases estão os eventuais acidentes que podem resultar na liberação de compostos de petróleo para o meio ambiente. Mesmo com a existência de uma infraestrutura dotada de sistemas de controle e gerenciamento de riscos, catástrofes ainda são possíveis.

Os tanques aéreos de armazenamento de petróleo e derivados dos terminais são estruturas metálicas cilíndricas verticais, instaladas com sua base totalmente apoiada na superfície do solo, e cercadas normalmente por diques de terra compactada que formam uma bacia para contenção de eventuais derramamentos. Os elementos que compõem uma bacia de

contenção estão ilustrados na Figura 1.1. O dique pode ser formado por diversos materiais, de acordo com o produto armazenado nos tanques, e tem o objetivo de conter derramamentos. O dique intermediário é um dique capaz de conter pequenos derramamentos. A contenção primária é a área de contenção em que, caso ocorra um vazamento, será a primeira a conter o produto derramado. A canaleta de drenagem é destinada a conduzir os produtos derramados ou vazados aos canais de fuga.

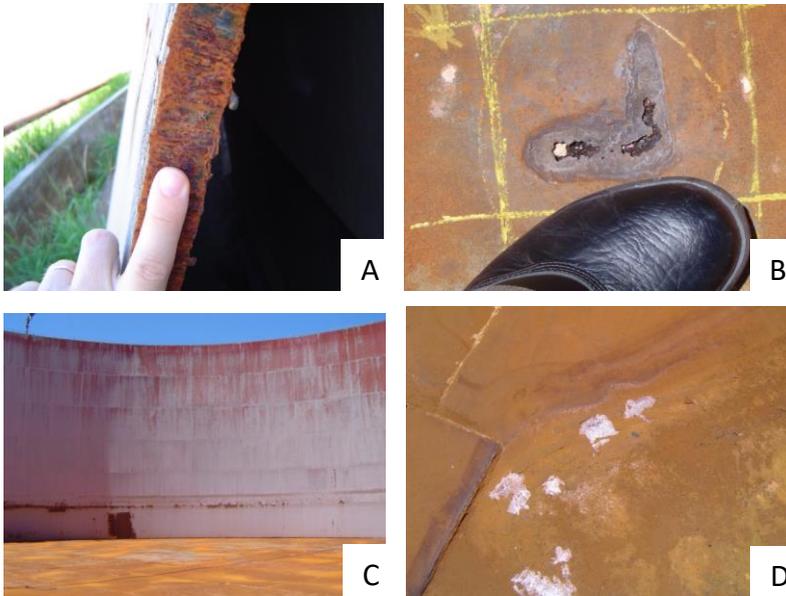
Figura 1.1 – Parque de armazenamento de combustíveis composto de tanques aéreos de armazenamento, sistemas de contenção primários e secundários (bacias de contenção delimitadas pelos diques)



Fonte: elaborada pelos autores.

Devido ao grande volume de material armazenado, as áreas de estocagem de combustíveis são definidas como potencialmente perigosas em relação à ocorrência de derramamentos. Os problemas mais comuns que podem contribuir para essas ocorrências incluem extravasamentos, rupturas de dutos, vazamentos em registros e válvulas, rupturas por corrosão e outros. A Figura 1.2 apresenta uma sequência de fotos no interior de um tanque de armazenamento, desgastado devido à corrosão.

Figura 1.2 – Visão geral de desgastes observados em tanques de armazenamento de combustíveis



A) Espessura da parede de um tanque de armazenamento; B) Corrosão no revestimento interno da base de um tanque; C) Desgaste interno de um tanque; (D) Falhas no revestimento interno de um tanque.

Fonte: elaborada pelos autores.

Dentre os problemas menos comuns estão os cenários catastróficos, como problemas geológicos ou incêndios que venham a colapsar o tanque, resultando na liberação de grandes quantidades do produto armazenado, podendo resultar na inundação das bacias de contenção. A seguir são apresentados os principais eventos acidentais que podem resultar no derramamento de combustíveis nas bacias de contenção (LIEB, 2001):

- 1) *Vazamentos devido à corrosão*: o risco desse tipo de vazamento é praticamente nulo quando o tanque é novo, mas aumenta com o envelhecimento do tanque. O vazamento por corrosão é, geralmente, caracterizado por ser lento e pela liberação de pequenas quantidades do total armazenado quando detectado precocemente. Entretanto, grandes quantidades podem ocorrer quando o vazamento não é rapidamente detectado, como no caso de corrosão das placas de fundo dos tanques, que não ficam visíveis e não são equipadas com dispositivos ou sistemas de detecção de vazamentos.
- 2) *Vazamentos ou derramamentos devido à operação*: o risco desse tipo de derrame ou vazamento geralmente não depende do envelhecimento do tanque, embora as consequências possam ser mais severas se o tanque estiver em condições precárias. Exemplos incluem eventos tais como transbordamento, vazamentos nas conexões entre tubos, válvulas ou bombas, e vazamentos durante a transferência de produto devido às falhas do operador ou do equipamento. A quantidade de produto liberada ou derramada pode variar conforme a natureza do vazamento ou derrame.

- 3) *Vazamentos ou derramamentos devido a falhas no tanque*: esses eventos ocorrem, principalmente, em função da qualidade do projeto e construção do tanque. Fraturas em tanques dispostos em regiões de clima frio já aconteceram quando os materiais de construção não tiveram dureza e ductilidade adequadas. Embora raras, quando essas fraturas ocorrem, os resultados são, geralmente, a falência do tanque, derramamento total do produto estocado, além de extensos danos à propriedade e ao meio ambiente.
- 4) *Manutenção imprópria ou falta de manutenção*: a carência de manutenção ou sua realização de forma inadequada podem provocar vazamentos resultantes da não detecção de corrosão ou outros danos.
- 5) *Sabotagem ou vandalismo*: alguns vazamentos podem resultar de ataques intencionais aos tanques de armazenamento de combustíveis. Os riscos de ocorrência desses eventos são normalmente mitigados pelo aumento das medidas de segurança em lugar de providências com relação aos padrões de projeto e construção dos tanques.
- 6) *Sistemas de tubulações mal projetados e/ou mantidos*: vazamentos a partir de componentes do sistema de tubulações são as maiores fontes de liberação de produtos em comparação às demais categorias.
- 7) *Incêndios e explosões*: são frequentemente atribuíveis a projetos e/ou operação impróprios. Apesar de esses eventos serem considerados mais como um resultado de derramamentos ou vazamentos do que uma causa deles, um incêndio ou explosão provavelmente resultará em derramamento adicional do conteúdo do tanque afetado ou propagação aos tanques adjacentes.

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) faz algumas recomendações preventivas a derramamentos e vazamentos em terminais de armazenamento em seu *Guia para inspetores regionais* (USEPA, 2013). A seguir são apresentadas algumas ações indicadas no referido documento.

- 1) *Prevenção geral a vazamentos*: o programa de manutenção deve garantir que todos os equipamentos estejam projetados e em condições para prevenir descargas de produtos. Além disso, deve haver sinalização adequada para prevenir danos mecânicos acidentais aos dutos superficiais. Ainda, o programa de manutenção deve garantir operação apropriada dos equipamentos de segurança, tais como sensores de baixa pressão e válvulas para mitigação da continuidade de vazamentos decorrentes da ruptura de dutos.
- 2) *Proteção à corrosão*: a corrosão interna deve ser prevenida por meio do uso de materiais compatíveis ao armazenamento (PVC, fibra de vidro, revestimentos) ou pela adição de inibidores de corrosão. Da mesma maneira, deve-se prevenir o desgaste externo dos dutos. Sugere-se ainda a proteção catódica como alternativa à corrosão externa.
- 3) *Vistoria periódica*: a verificação visual dos equipamentos deve ser incluída no plano de manutenção para que ocorra a rápida detecção de vazamentos e ativação do plano de contingência do terminal de armazenamento. A vistoria deve abranger dutos, emendas, válvulas, tanques, bacias de contenção primária e outros elementos funcionais do terminal. Deve-se atentar a processos corrosivos, vazamentos, mau funcionamento de máquinas e outros problemas que possam causar derrames de produtos. A frequência das inspeções pode variar de acordo

com seus objetivos, presença de bacias de contenção secundárias e capacidade de contenção necessária para garantir o tempo de aplicação do plano de contingência. Podem-se adicionar às vistorias, a aplicação de técnicas não destrutivas de avaliação dos equipamentos, como teste ultrassônico para determinação de espessura de parede ou teste hidrostático a pressões acima das pressões normais de operação.

1.2 Referências nacionais e internacionais relacionadas à impermeabilização de bacias de contenção em terminais de armazenamento

No Brasil não existe uma legislação federal específica estabelecendo os critérios de impermeabilização das bacias de contenção de áreas de armazenamento de combustíveis. Em relação aos estados do território nacional, a Bahia é pioneira, estabelecendo que “Toda área de estocagem de produtos tóxicos, inflamáveis ou corrosivos deverá ser provida de dique de contenção devidamente impermeabilizado, capaz de acumular todo o volume do maior tanque acrescido da precipitação pluviométrica recorrente”. Essa determinação é estabelecida no Artigo 68 da Lei nº 11.050, de 6 de junho de 2008, que dispõe sobre a política de meio ambiente e de proteção à biodiversidade do estado da Bahia e dá outras providências. Os demais estados brasileiros têm tomado como referência os instrumentos normativos que definem os critérios de construção e impermeabilização de bacias e diques de contenção em áreas de armazenamento de líquidos inflamáveis da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Atualmente, o conjunto de normas que orientam a construção e operação de parques de tanques de armazenamento de

líquidos inflamáveis são as ABNT NBR 17505-1 a 7 (Tabela 1.1). Cabe salientar que as disposições dessa norma não se aplicam às estruturas já existentes ou aprovadas para construção antes da data da sua publicação. Contudo, as reformas que alterem as características do projeto e as ampliações das instalações, iniciadas a partir da data da publicação dessa norma, devem atender às suas disposições.

Em relação à impermeabilização das bacias de contenção, a atualização da ABNT NBR 17505-2 mantém a especificação de que a área interna de bacias de contenção (piso e diques) para tanques estacionários de líquidos inflamáveis deve ter coeficiente de permeabilidade máximo de 10^{-6} cm/s. Nos casos em que as bacias de contenção possuam canaletas de drenagem com área da seção transversal igual a 900 cm^2 , é admitida a permeabilidade 10^{-4} cm/s, referenciada à água. Ressalta-se que os valores recomendados do coeficiente de permeabilidade das bacias de contenção pela norma são referenciados à água a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e não aos produtos armazenados nos tanques.

Nos Estados Unidos, a principal regulamentação que faz referência à impermeabilização de bacias de contenção é o Code of Federal Regulations 40 CFR 112, Subpart A – Applicability, Definitions, and General Requirements for all Facilities and all Types of Oils (CFR, 2002). O parágrafo 112.7(c) (Anexo I) dessa regulamentação estabelece que as bacias de contenção, diques e bermas sejam “suficientemente impermeáveis” aos compostos armazenados nos tanques, sem especificar um coeficiente de permeabilidade máximo. Dessa forma, vários estados americanos elaboraram as regulamentações baseadas nessa regulamentação, orientados pela USEPA de cada região.

Tabela 1.1 – Normas técnicas brasileiras para construção e operação de parques de tanques de armazenamento de líquidos inflamáveis (maio/2016)

Norma	Descrição
NBR 17505-1 Versão corrigida: 2013	Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis Parte 1: Disposições gerais
NBR17505-2:2015	Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis Parte 2: Armazenamento em tanques e em vasos
NBR17505-3 Versão corrigida: 2013	Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis Parte 3: Sistemas de tubulações
NBR17505-4:2015 Versão corrigida: 2015	Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis Parte 4: Armazenamento em recipientes e em tanques portáteis
NBR17505-5:2015	Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis Parte 5: Operações
NBR17505-6:2013	Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis Parte 6: Requisitos para instalações e equipamentos elétricos
NBR17505-7:2015	Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis Parte 7: Proteção contra incêndio para parques de armazenamento com tanques estacionários

Fonte: <http://www.abntcatalogo.com.br/>. Acesso em: 2 maio 2016.

A USEPA (2013) apresenta o guia *Spill Prevention, Control, and Countermeasure Guidance for Regional Inspectors* (SPCC) com orientações aos inspetores regionais sobre procedimentos de controle e prevenção da poluição por derramamentos de óleo em áreas de armazenamento de combustíveis, o qual permanece atualmente em vigor. O guia orienta que o emprego do solo como material da bacia de contenção pode depender das propriedades dos produtos armazenados nos tanques e do tipo de

solo empregado na contenção. Por exemplo, o solo compactado do local pode ser impermeável a derramamento de líquidos viscosos como cimento asfáltico líquido ou óleo combustível, mas não ser adequado a conter gasolina. Por esse motivo, a USEPA não fixa um parâmetro de permeabilidade, mas orienta que as bacias de contenção devam ser capazes de conter derramamentos até que o produto derramado seja removido da bacia de contenção, considerando fatores específicos do local.

Outros documentos orientadores e legais também são empregados em diferentes estados dos EUA. Em Wisconsin, o Wisconsin State Legislature (WSL, 2017) orienta que a contenção secundária seja suficientemente impermeável para conter substâncias regulamentadas, liberadas por um período de tempo suficiente para a limpeza e remoção do material derramado. Na Califórnia, os diques e bacias de contenção são especificados no documento Health & Safety Codes – Underground Storage of Hazardous Substances (CALIFORNIA CODES, 2011). O parágrafo 25290.1 (c.2), página 23, descreve que “a contenção secundária deve ser capaz de armazenar as substâncias perigosas por um período de tempo máximo necessário para a recuperação do local caso ocorra algum vazamento”, sem referência aos tipos de materiais impermeabilizantes. Em Minnesota, a Agência de Controle de Poluição (MINNESOTA, 2007) estabelece que o material de contenção deva ter uma impermeabilidade aceitável. Se utilizada argila compactada, a permeabilidade à água deve ser igual ou menor a 10^{-7} cm/s. Para os tanques instalados antes de 2007, a permeabilidade deve estar na faixa de 10^{-5} a 10^{-3} cm/s, dependendo da toxicidade e da mobilidade da substância armazenada. Segundo esse documento, as substâncias armazenadas nos tanques podem ser classificadas como:

- Substâncias tipo A: incluem gasolina, gasolina de aviação, nafta, etanol, materiais perigosos e as misturas dessas substâncias (anticongelante é considerado substância do tipo A).
- Substâncias tipo B: incluem petróleo, diesel, querosene, óleo combustível (dos tipos 1, 2, 3 e 4), resíduos oleosos e mistura dessas substâncias com substâncias da classe tipo C.
- Substâncias tipo C: incluem cimento asfáltico, óleo combustível dos tipos 5 e 6 e outras substâncias regulamentadas.

A partir dessa classificação é definido um valor para o coeficiente de permeabilidade máximo admissível em função da tipologia da substância armazenada e da profundidade em que se encontra a água subterrânea, conforme apresentado na tabela abaixo.

Tabela 1.2 – Coeficiente de permeabilidade máximo

Classificação da substância	Profundidade da água subterrânea menor que 3 m em relação à base do tanque	Profundidade da água subterrânea maior que 3 m em relação à base do tanque
Tipo A	Mínimo de 1 m de solo com coeficiente de permeabilidade de 1×10^{-5} cm/s	Mínimo de 1 m de solo com coeficiente de permeabilidade de 1×10^{-4} cm/s
Tipo B	Mínimo de 1 m de solo com coeficiente de permeabilidade de 1×10^{-4} cm/s	Mínimo de 1 m de solo com coeficiente de permeabilidade de 1×10^{-3} cm/s
Tipo C	Mínimo de 1 m de solo com coeficiente de permeabilidade de 1×10^{-3} cm/s	Não especificado

Fonte: Minnesota (2007).

No estado do Alaska, o Department of Environmental Conservation (2009) define que a permeabilidade do fundo e das paredes de contenção deve ser de no mínimo 10^{-6} cm/s, mas referenciado ao produto armazenado nos tanques e não à água. Estes estados passaram a utilizar valores referenciados aos produtos armazenados nos tanques somente nesta última atualização da legislação, sendo que nas versões anteriores a água era o líquido de referência para permeabilidade das bacias de contenção. No estado de Nova York, segundo o New York State Department of Environmental Conservation (2008), é permitido que a permeabilidade das bacias de contenção possa variar de 10^{-5} a 10^{-6} cm/s, em função do tipo de produto armazenado. Orienta-se sobre o uso de diversos tipos de materiais na impermeabilização das bacias de contenção, incluindo solo natural, argila, concreto, asfalto, aço, membranas sintéticas ou outros materiais. Já o estado de New Hampshire, por meio do New Hampshire Department of Environmental Services (2013), estabelece que a contenção secundária seja construída de modo que o derramamento não permeie através do solo mais do que um pé (30,48 cm) em 72 horas e não atinja o lençol freático ou as águas de superfície antes da remoção do produto derramado.

No Canadá, a Alberta Energy Regulator (AER, 2001) exige que a alternativa de impermeabilização das bacias de contenção com solo argiloso compactado tenha coeficiente de permeabilidade à água menor ou igual a 10^{-6} cm/s. Na Inglaterra, o Statutory Instruments (2001) não especifica o material com o qual a contenção secundária deve ser construída, apenas ressalva que “sua base e paredes devem ser impermeáveis à água e ao óleo”. Recomenda-se um coeficiente de permeabilidade da ordem de 10^{-9} m/s (10^{-7} cm/s) referenciado à água.

1.3 Alternativas de tecnologias de impermeabilização e limitações

Algumas tecnologias vêm sendo empregadas na impermeabilização de diques e bacias de contenção, como solo argiloso compactado, concreto, geomembranas sintéticas, asfalto, entre outros. Em muitos casos são feitas combinações entre essas tecnologias como, por exemplo, argila compactada e geomembranas, de forma a melhorar a eficiência do processo de impermeabilização. A seguir são apresentadas as principais características e limitações do emprego dessas tecnologias.

1.3.1 REVESTIMENTOS DE CONCRETO

O concreto é um material que pode permitir permeabilidade variando na ordem de 10^{-11} a 10^{-9} cm/s. No entanto, seu custo de implantação pode ser muito elevado e a mistura de cimento Portland com água e agregados minerais constituintes do concreto está suscetível a intemperismos físicos e químicos.

Os intemperismos físicos podem causar fissuras e diminuição da resistência, fazendo com que ocorra um aumento significativo da permeabilidade. Já os intemperismos químicos podem ocorrer a partir do contato com certos produtos, como os solventes, compostos orgânicos e ácidos, até mesmo a chuva ácida.

O *Guia para avaliação de resíduos perigosos em sistemas de contenção secundários*, do Departamento de Ecologia do Estado de Washington – EUA (WSDE, 1995), apresenta algumas limitações sobre o uso do concreto. Por exemplo, substâncias ácidas reagem com os componentes do cimento Portland, gerando compostos solúveis de cálcio, facilmente

retirados pela ação de chuvas. O cimento apresenta restrições a compostos como xilenos, peróxido de hidrogênio e ácidos, como o ácido nítrico. De maneira semelhante, substâncias alcalinas reagem com a areia, aumentando a permeabilidade do concreto e conseqüentemente o transporte de contaminantes para o solo e, de modo provável, para a água subterrânea. Esses intemperismos podem ser identificados por meio de inspeção visual, podendo ser diagnosticados pela presença de fissuras no concreto.

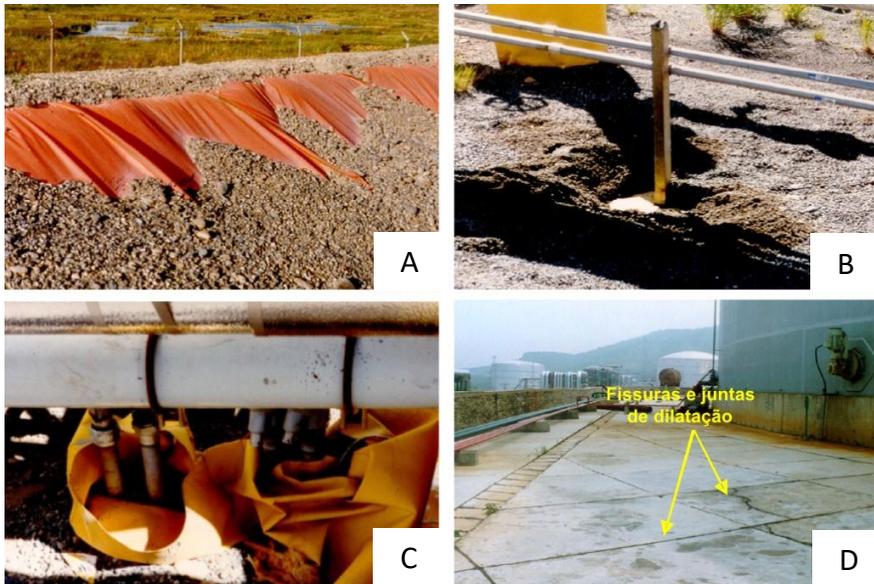
É relevante indicar ainda que os reforços de aço do concreto armado podem sofrer oxidação, dependendo do produto em contato, principalmente se as ferragens não são recobertas de modo adequado. Em ambientes costeiros esse problema pode ser mais frequente. Com isso, além de ter sua resistência mecânica diminuída, seu volume é aumentado pela ferrugem, causando fissuras na estrutura. As possíveis trincas nas estruturas de concreto e juntas de dilatação devem ser preenchidas com materiais de vedação compatíveis aos produtos armazenados nos tanques e ao meio ambiente em que são empregados. Resinas epóxi são comumente utilizadas e, quando aplicadas de forma precisa, oferecem maior durabilidade e maior resistência a substâncias ácidas, cáusticas e solventes.

1.3.2 GEOMEMBRANAS

O emprego de geomembranas ou mantas plásticas para revestimento do solo é outra opção utilizada na impermeabilização. No entanto, para o caso de armazenagem de compostos orgânicos, como petróleo e derivados, pode ocorrer incompatibilidade química em relação à maioria dos polímeros utilizados na produção de geomembranas. A Naval Facilities Engineering Service Center (1998) indica que sejam

observadas algumas recomendações em relação à compatibilidade dos materiais de impermeabilização com os produtos armazenados. Borrachas cloradas e cloreto de polivinila (PVC) são comprovadamente reativos em relação aos hidrocarbonetos de petróleo. O polietileno de baixa densidade mostra-se incompatível com produtos como gasolina, querosene, etilbenzeno, naftaleno, fenol e tolueno. Outra variedade de material aplicada na fabricação de geomembranas é o polietileno de alta densidade. Esse material é utilizado mundialmente em bacias de contenção, pois possui inércia química à maioria dos hidrocarbonetos (segundo os fabricantes). Entretanto, existem restrições em relação às juntas de termofusão que unem as mantas, as quais são produzidas em tamanho limitado. As geomembranas sintéticas podem apresentar falhas da ordem de 30 cm²/ha. King *et al.* (1997) avaliaram que falhas de impermeabilização da ordem de 15 cm²/ha podem ser consideradas equivalentes a valores de coeficiente de permeabilidade igual a 10⁻⁵ cm/s. As imagens A, B e C da Figura 1.3 ilustram algumas limitações sobre o uso das geomembranas sintéticas.

Figura 1.3 – Possíveis falhas na impermeabilização em sistemas de contenção



A) Aplicação inadequada da geomembrana, com exposição aos raios solares, podendo resultar em rápida alteração da qualidade do material pela ação do tempo; B) e C) Pontos nos quais as geomembranas não podem conter possíveis vazamentos, como em juntas, conexões e estruturas cravadas no solo; D) Fissuras e juntas de dilatação que podem ser pontos vulneráveis na impermeabilização com concreto.

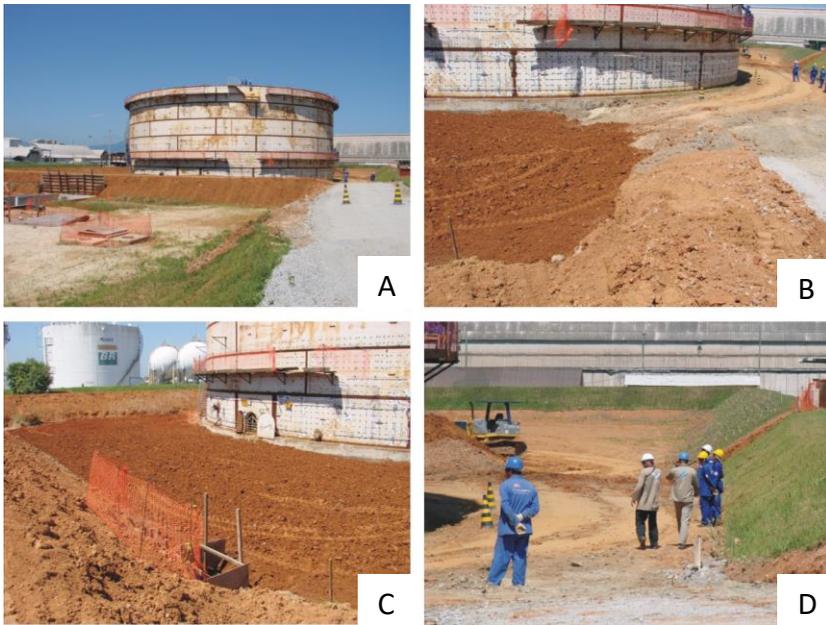
Fonte: adaptada de USEPA (2002).

1.3.3 SOLO ARGILOSO COMPACTADO

As obras de engenharia civil, de uma forma ou de outra, apoiam-se sobre o solo, e muitas delas, além disso, utilizam o próprio solo como elemento de construção, como é o caso de barragens e aterros de estradas. Para a impermeabilização de aterros, açudes e bacias de contenção, a argila compactada também vem sendo comumente utilizada por se tratar de um material com boa capacidade de retenção de água, menos dispendioso e de maior facilidade de emprego se comparado a outras técnicas.

Os solos argilosos têm sido utilizados nesses tipos de estruturas de impermeabilização em função da presença de argilominerais expansivos, constituídos, por exemplo, por esmectitas. A adição de bentonita (solo expansivo) ao solo pode auxiliar na redução do coeficiente de permeabilidade à água devido ao fenômeno de expansão dos argilominerais. As esmectitas possuem como características principais o alto poder de expansão a compostos polares como água, podendo atingir até 20 vezes seu volume inicial, além da alta área de superfície (cerca 800 m²/g). Essas características conferem aos solos argilosos expansivos propriedades bastante específicas, que tem justificado a sua vasta aplicação nos mais diversos segmentos de impermeabilização. A Figura 1.4 apresenta detalhes de uma bacia de contenção em construção, utilizando solo argiloso compactado.

Figura 1.4 – Construção de uma bacia de contenção em um tanque de armazenamento aéreo



A) Visão geral; B) e C) Detalhes da construção do fundo da bacia; D) Detalhe do dique de contenção em perfil.

Fonte: elaborada pelos autores.

Essas coberturas argilosas convencionais são comprovadamente eficientes à impermeabilidade a água ou a compostos muito aquosos. No entanto, podem ser deterioradas quando expostas a produtos petrolíferos ou outros líquidos orgânicos puros.¹ Pesquisas mostram que quando permeada por hidrocarbonetos puros o coeficiente de permeabilidade em solo argiloso natural pode ser de 1 a 5 ordens de grandeza maior do que

¹ Cf. Gangadharan *et al.* (1988) e Cheremisinoff (1992).

o valor determinado para a água.² Somado aos eventos químicos, as condições meteorológicas têm também um efeito contrário na permeabilidade da cobertura com argila. Os ciclos de hidratação e secagem podem causar rachaduras de ressecamento (Figura 1.5) causando um aumento de 10 a 100 vezes na condutividade hidráulica. Se a cobertura de um material possui uma característica de expansão quando em contato com o permeante, ela pode se recuperar dos defeitos das rachaduras de expansão, resultando numa resistência à ação de agentes atmosféricos. Entretanto, a capacidade de expansão da argila depende tanto das propriedades da argila como do permeante. Quando exposta a solventes orgânicos, argilas naturais podem flocular e encolher ao invés de expandir.

Figura 1.5 – Rachaduras de ressecamento causadas pelos ciclos de hidratação e secagem em um solo argiloso de uma bacia de contenção



Fonte: elaborada pelos autores.

² Cf. Brown e Anderson (1983), Brown, Green e Thomas (1983), Brown e Thomas (1984), Fernandez e Quigley (1985) e Brown, Thomas e Green (1986).

1.3.4 OUTRAS TECNOLOGIAS DE IMPERMEABILIZAÇÃO

Existem outras tecnologias alternativas para a melhoria da eficiência da impermeabilização de bacias de contenção, que empregam materiais como os descritos a seguir:

- *Argilas organofílicas*: são também chamadas de organobentonitas, pois possuem um grupo funcional apolar na superfície da bentonita. Sua estrutura lhe garante um comportamento diferente da adição de bentonita ao solo, fazendo com que a expansão das argilas organofílicas seja elevada ao serem percoladas por compostos apolares. Estudos mostram que a adição de argilas organofílicas em coberturas de contenção melhora o seu desempenho na contenção do transporte de líquidos orgânicos. Além disso, auxiliam na prevenção de falhas e rachaduras dos ciclos de ressecamento causados pelas intempéries, o que torna as argilas organofílicas uma alternativa em potencial para o uso em bacias de contenção.
- *Colmatação com biofilme*: a acumulação de biofilme em superfícies é um fenômeno natural que acontece em meios com presença de umidade suficiente como suporte para o crescimento de microrganismos. O crescimento biológico é estimulado em áreas de contenção de forma que um filme biológico gelatinoso seja desenvolvido. Estudos mostram, mediante ensaios de permeabilidade em amostras de solo, com e sem a formação de biofilme, que antes da colmatação a água poderá infiltrar no solo muito mais rapidamente que para o solo colmatado com biofilme. Para combustíveis ocorre o mesmo fenômeno. Logo, é possível verificar que a presença de biofilme diminui a

permeabilidade do solo e possui potencial para a sua impermeabilização. Para a aplicação dessa técnica em larga escala em áreas de tancagem, é necessário um estudo mais aprofundado para a definição de parâmetros de projeto.

- *Colmatação química:* é o processo de redução do coeficiente de permeabilidade por meio da adição de compostos químicos como ferro, cálcio e magnésio, que causam a colmatação da superfície do solo. Outro exemplo de agente colmatante dos solos, bastante estudado pelas ciências agrárias, é o sódio. Em estudos a respeito da diminuição de permeabilidade a partir deste composto, é realizado o controle da água usada na irrigação agrícola quanto a situações de baixa condutividade elétrica e relação de adsorção de sódio mais elevada. Esse controle deve-se ao favorecimento da dispersão dos coloides na matriz do solo. A infiltração da água de chuva em solos salino-sódicos, por exemplo, lixivia os sais solúveis causando uma redução do coeficiente de permeabilidade.
- *Solo com cimento:* é uma mistura de solo com cimento Portland e água compactados a uma alta densidade, de forma que a camada superficial seja impermeável. Nessa técnica, o emprego de solos arenosos é preferível para a economia de cimento e para o aumento da durabilidade. Na aplicação deve ser realizado o controle tecnológico assim como os testes laboratoriais para a definição dos percentuais de mistura e avaliação de fissuras.

Tanto isoladas quanto combinadas, as técnicas alternativas de impermeabilização são pouco utilizadas, e suas eficiências e custo-benefício precisam ser mais bem investigados. Também deveriam ser investigadas as implicações ambientais de técnicas com maior possibilidade de afetar o meio ambiente como, por exemplo, a colmatação química. Nesse sentido, recomenda-se a realização de estudos no Brasil visando viabilizar a aplicação das técnicas de impermeabilização de forma combinada, a fim de garantir uma maior eficiência e menor custo no processo de impermeabilização, considerando os diversos tipos de solos e os produtos armazenados.

Capítulo 2

Permeabilidade em meios porosos

José Carlos Silveira de Oliveira

Iara Brandão de Oliveira

Sandro Lemos Machado

Larissa da Silva Paes Cardoso

Os solos são formados de partículas resultantes do intemperismo de rochas, por intermédio dos fenômenos de decomposição química ou desintegração mecânica. Dependendo do tipo de agente formador, o solo pode apresentar partículas com variados tamanhos. Na escala granulométrica brasileira, estabelecida pela NBR 6502:1995 (ABNT, 1995), as partículas dos solos podem ser classificadas conforme suas dimensões como: pedregulhos (diâmetros das partículas compreendidas entre 2,0 e 60,0 mm), areias (entre 0,06 e 2,0 mm), silte (entre 0,002 e 0,06 mm) e argilas (inferiores a 0,002 mm). Em relação à natureza das partículas dos solos, as frações grossas (granulares) são constituídas predominantemente de grãos silicosos, enquanto que as frações argilosas são constituídas de pequeníssimos minerais cristalinos, chamados de argilominerais, que são também, em sua grande maioria, denominados de minerais secundários, já que provêm de alterações químicas da rocha e não estão presentes na rocha de origem.

2.1 Meios granulares

Dentre as propriedades hidrodinâmicas de meios porosos granulares, o coeficiente de permeabilidade saturado, também designado de “condutividade hidráulica” na hidrogeologia clássica, corresponde à constante de proporcionalidade (K) da Lei de Darcy, situada entre a velocidade de percolação e o gradiente hidráulico. Essa lei foi enunciada pelo engenheiro francês Henry Darcy em 1856, após experimentos clássicos para investigação de taxas de percolação de água em filtros de areia. Outra propriedade dos meios granulares, a permeabilidade intrínseca do meio poroso, que na literatura de língua inglesa é designada como *permeability* (k), corresponde ao fator de proporcionalidade da equação de Nutting (1930), sendo válida para meios sem presença considerável de argila ou silte. É dependente somente da estrutura dos meios granulares, sendo assim inerente ao meio poroso e independente das características dos líquidos. Para o caso de solos argilosos, não se verifica a existência dessa propriedade dependendo somente da estrutura do solo, sendo ainda motivo de vários estudos, como os que são apresentados neste capítulo.

2.1.1 COEFICIENTE DE PERMEABILIDADE EM MEIO SATURADO

O movimento dos fluidos no solo ocorre de forma tortuosa e complexa, sendo a velocidade intersticial dos fluidos dependente da distribuição granulométrica, da estrutura e porosidade do solo e da forma dos grãos. A velocidade intersticial dos fluidos no solo é geralmente descrita em termos macroscópicos, com a denominação de velocidade de fluxo, fluxo específico ou velocidade de Darcy.

Nos estudos de fluxo de água em solos e meios porosos em geral, a equação normalmente utilizada para descrever a energia da água é a equação de Boussinesq (Equação 2.1):

$$h(m) = z + \frac{u}{\gamma_w} + \frac{v^2}{2 \cdot g} \quad \text{Equação 2.1}$$

Nessa equação, a energia aparece na forma de carga hidráulica (h), ou energia por peso de água; z corresponde à cota do ponto considerado; u é a pressão da água intersticial; γ_w é o peso específico da água; v é o módulo da velocidade de percolação; e g corresponde à aceleração da gravidade. Como o fluxo de água em solos ocorre normalmente a baixas velocidades ($v \leq 1 \times 10^{-4}$ m/s), a parcela da energia cinética é normalmente desprezada, ficando-se então com a Equação 2.2:

$$h(m) = z + \frac{u}{\gamma_w} \quad \text{Equação 2.2}$$

A Figura 2.1 apresenta um modelo esquemático do fluxo no meio poroso, em uma coluna de comprimento ΔL , seção transversal da coluna constante de área A , submetida a um fluxo estacionário de vazão Q , ocorrendo do reservatório superior para o inferior, devido a uma diferença de energia Δh .

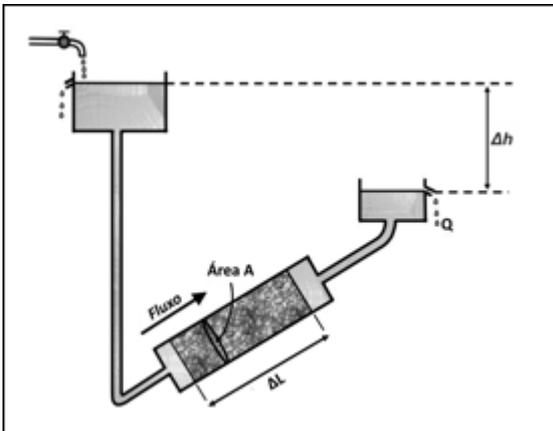
Foi demonstrada experimentalmente por Darcy que, mantendo o nível do fluido constante, a vazão Q é diretamente proporcional à área A e à variação da carga hidráulica (Δh), e inversamente proporcional ao comprimento da seção ΔL . O coeficiente de proporcionalidade K (coeficiente de permeabilidade saturado ou condutividade hidráulica) é representado pela Equação 2.3, dada por:

$$Q = KA \frac{\Delta h}{\Delta L}$$

Equação 2.3

Fisicamente, o gradiente hidráulico ($\Delta h/\Delta L$) está associado à taxa de variação da força motriz responsável pelo fluxo do líquido, enquanto a condutividade hidráulica (K) é a propriedade que mede o potencial de transmissão do líquido numa direção do meio poroso.

Figura 2.1 – Modelo esquemático do fluxo em meio poroso



Fonte: elaborada pelos autores.

A expressão generalizada da Lei de Darcy, escrita em forma vetorial e diferencial, foi dada por Slichter (1905), Equação 2.4, e é válida inclusive nas situações nas quais o fluxo não é estacionário, ou o solo não uniforme, ou o problema é analisado em mais de uma dimensão, em que a carga hidráulica pode não decrescer linearmente ao longo da direção do fluxo.

Nesse caso, é necessário considerar-se os valores localizados do gradiente, do fluxo e da condutividade, em vez de se usar os valores médios para o solo como um todo.

$$\vec{v} = -K \cdot \vec{\nabla} \cdot h \quad \text{Equação 2.4}$$

Em que $\vec{v}=Q/A$ (velocidade de Darcy ou de descarga); e $\vec{\nabla} \cdot h$ é o gradiente da carga hidráulica.

Na Equação 2.4, caso o solo seja não isotrópico, K representará a matriz de permeabilidade, a qual conterá os valores de permeabilidade em cada direção no solo. As equações abaixo ilustram as componentes do vetor velocidade de fluxo para o caso tridimensional (Equação 2.5) e sua simplificação, quando o solo pode ser considerado como um meio poroso isotrópico (Equação 2.6):

$$\vec{v} = - \left(\frac{K_x \partial h}{\partial x}, \frac{K_y \partial h}{\partial y}, \frac{K_z \partial h}{\partial z} \right) \quad \text{Equação 2.5}$$

$$\vec{v} = -K \cdot \left(\frac{\partial h}{\partial x}, \frac{\partial h}{\partial y}, \frac{\partial h}{\partial z} \right) \quad \text{Equação 2.6}$$

2.1.2 PERMEABILIDADE INTRÍNSECA

Define-se a permeabilidade intrínseca (k), no meio granular, como a capacidade do meio poroso em transmitir fluido, independentemente das propriedades dos fluidos. A permeabilidade intrínseca, também denominada permeabilidade específica ou geométrica em Custodio e Llamas (1976), é definida nos meios de textura grossa (areias e pedregulhos) somente como uma função das propriedades da matriz porosa, tais como granulometria, arranjo dos grãos da matriz, forma dos grãos ou poros, tortuosidade, superfície específica dos grãos e porosidade.¹

O modelo conceitual para a permeabilidade intrínseca, apresentado em Bear (1972), tem a seguinte forma geral:

$$k = f_1(s) \cdot f_2(\eta) \cdot d^2 \quad \text{Equação 2.7}$$

Em que $f_1(s)$ é o fator relacionado à forma do grão ou poro; $f_2(\eta)$ é o fator relacionado à porosidade do meio (η); e d está relacionado com o diâmetro efetivo da partícula ou poro.

Várias fórmulas empíricas são descritas na literatura, relacionando k às propriedades da matriz porosa, todas elas seguindo o modelo da Equação 2.7. Kozeny (1927) demonstrou empiricamente que a permeabilidade de um meio granular pode ser expressa pela equação:

¹ Cf. Nutting (1930), Bear (1972), Lohman (1977), Freeze e Cherry (1979), Todd (1980), Verruijt (1982) e Kaviany (1995).

$$k = \frac{e^3}{1 + e} C \cdot d_{10}^2 \quad \text{Equação 2.8}$$

Em que e é o índice de vazios do solo; C é um fator dependente da forma do grão ou poro; e d_{10} é o diâmetro efetivo da partícula (correspondente à abertura da peneira em que, na curva granulométrica, se tem 10% do material percolante e 90% de material retido). A equação de Kozeny, modificada por Carman (1937, 1956), ou equação de Kozeny-Carman, é a expressão da permeabilidade mais largamente aceita (BEAR, 1972), sendo dada por:

$$k = \frac{1}{5} \frac{\eta^3}{(1 - \eta)^2} \frac{1}{\sigma^2} \quad \text{Equação 2.9}$$

Em que η é a porosidade do meio; e σ é a superfície específica da amostra de solo com relação a um volume unitário do solo (unidade, cm^2/cm^3).

Comparando a Equação 2.9 com a Equação 2.7, vê-se que o fator $1/5$ corresponde ao fator forma $f_1(s)$, o segundo termo é o fator da porosidade $f_2(\eta)$, e o inverso quadrático da área específica representa o quadrado do tamanho efetivo do poro ou grão.

A equação de Kozeny-Carman tem sido utilizada de forma satisfatória por vários autores,² demonstrando que, para meios granulares, sem a presença de silte ou argila, uma vez conhecido o valor da permeabilidade intrínseca obtida para um determinado líquido, a condutividade hidráulica K poderá ser calculada utilizando-se a Equação 2.10, proposta por Nutting (1930). Por outro lado, uma vez conhecida a condutividade hidráulica para diferentes fluidos, experimentalmente, a permeabilidade intrínseca do meio poroso pode também ser calculada utilizando-se a Equação 2.10:

$$K = k \frac{\rho g}{\mu} \quad \text{Equação 2.10}$$

A conversão da permeabilidade entre diferentes fluidos é realizada tendo-se os valores de densidade (ρ) e viscosidade (μ) dos líquidos e a aceleração da gravidade g .

Para solos com presença de silte e argila, entretanto, a Equação 2.10 apresenta limitações, como verificado por muitos pesquisadores.³ No meio poroso contendo frações de argila, as cargas elétricas na superfície do argilomineral promovem uma interação entre o solo e os fluidos percolantes, resultando numa dependência da “permeabilidade intrínseca” com o líquido permeante.

² Cf. Messing (1989), Indelman *et al.* (1999) e Oliveira (2001).

³ Cf. Anderson (1981), Brown e Anderson (1983), Brown e Thomas (1984), Fernandez e Quigley (1985), Schramm *et al.* (1986), Budhu *et al.* (1991), Li *et al.* (1996), Oliveira (2001) entre outros.

2.2 Meios argilosos

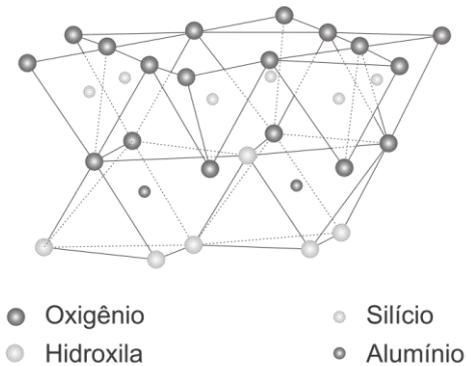
2.2.1 PROPRIEDADES DAS ARGILAS

Quimicamente, as argilas são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, e podem ser definidas como minerais terrosos, de granulação fina que, ao serem umedecidas com água, em geral, adquirem certa plasticidade. O termo argila também é utilizado para designar partículas com tamanho menor que 0,002 mm de diâmetro, de acordo com a escala granulométrica da International Soil Science Society. Neste trabalho, os termos argila, minerais de argila ou argilominerais são empregados para designar o tipo mineral.

De acordo com a classificação dos argilominerais recomendada pelo Association Internationale pour l'Étude des Argiles (AIPEA), esses minerais são subdivididos em dois grandes grupos: os silicatos cristalinos com reticulado em camadas, ou forma lamelar, também chamados de filossilicatos; e os silicatos com reticulado de estrutura fibrosa (SANTOS, 1975). Os filossilicatos são os argilominerais encontrados com maior frequência na natureza e sua classificação depende das propriedades estruturais como: distância interplanar basal, grau de substituição na camada octaédrica, expansibilidade pela introdução de moléculas polares entre camadas basais, e o tipo de arranjo ao longo dos eixos cristalográficos que definem as espécies de um mesmo grupo mineralógico. Nesse grupo têm-se os seguintes subgrupos: a) caulinita; b) esmectita ou montmorillonita; c) vermiculita; d) mica hidratada ou hidrômica; e) clorita; e f) argilominerais de camadas mistas ou interestratificadas.

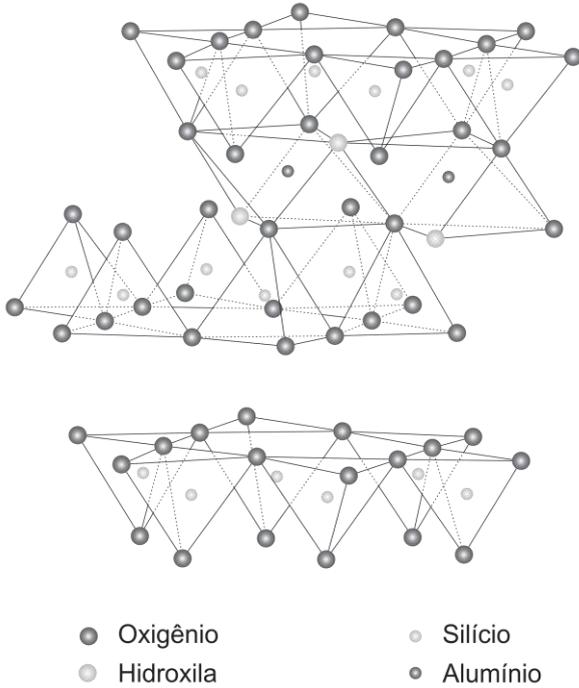
De acordo com o arranjo dessas lâminas, os argilominerais são divididos em dois grandes grupos: os tipos bilaminares, cujas camadas são constituídas de uma lâmina tetraédrica e de uma lâmina octaédrica, sendo a caulinita um exemplo típico desse tipo de argila (Figura 2.4), e os tipos trilaminares, que são formados por uma lâmina octaédrica entre duas lâminas tetraédricas, em que se destacam as esmectitas, as montmorillonitas e as ilitas (Figura 2.5).

Figura 2.4 – Estrutura de uma caulinita



Fonte: adaptada de Grim (1968).

Figura 2.5 – Estrutura de uma esmectita



Fonte: adaptada de Grim (1968).

Devido a sua pequena dimensão, a superfície específica dos argilo-minerais é muito grande. A Tabela 2.1 apresenta os intervalos de valores de superfície específica para os tipos de minerais mais frequentes no solo.

Tabela 2.1 – Intervalo de valores da superfície específica de alguns tipos de argilas ou solos argilosos

Tipo de mineral	Superfície específica (m²/g)
Esmeclita	500-800
Ilita	60-120
Caulinita	20-40
Solo argiloso	150-250
Silte franco-argiloso	120-200
Franco-siltoso	50-150
Franco	50-100
Franco-arenoso	10-40
Solo siltoso	5-20

Fonte: adaptada de Ghildyal e Tripathi (1987).

Dentre as propriedades dos argilominerais relacionadas com a sua superfície específica, destacam-se a densidade de cargas superficiais, a sorção e troca catiônica, e a dupla camada eletrônica. Assim, quando um argilomineral é imerso num líquido, a superfície específica favorecerá uma intensa interatividade entre os dois, ocorrendo importantes fenômenos químicos e físicos (elétricos). Portanto, as propriedades das partículas coloidais das argilas afetam o comportamento macroscópico do solo, como a expansividade e a retenção de água, bem como se refletem em suas propriedades mecânicas, tais como coesão, resistência mecânica e outras que fogem ao escopo deste trabalho.

Conforme mostrado na Figura 2.4, as partículas da caulinita possuem forma lamelar, com a superfície superior recoberta por átomos de oxigênio e a superfície inferior recoberta por hidroxilas. Na junção de

duas lâminas para formar uma camada, as pontes de hidrogênio que se estabelecem fazem que os minerais do grupo da caulinita apresentem menor capacidade de adsorver íons e água. Por outro lado, conforme mostrado na Figura 2.5, as partículas das esmectitas possuem forma lamelar, com a superfície superior e inferior recoberta por átomos de oxigênio. Assim, na junção de três lâminas para formar uma camada, não se estabelecem pontes de hidrogênio, e as argilas trilaminares possuem camadas mais facilmente separáveis e maior capacidade de adsorver íons e água. O fenômeno de adsorção de íons e água pelos argilominerais se deve principalmente à característica polar da água, favorecendo a sua sorção no espaço interplanar basal dos argilominerais e resulta na expansão do argilomineral. Consequentemente, as esmectitas e montmorillonitas são muito mais expansivas do que a caulinita.

Devido ao arranjo lamelar, bem como à ocorrência de substituição isomórfica no reticulado cristalino (troca de íons dos argilominerais com a solução, sem, contudo, promover modificações na estrutura cristalina do mineral), as superfícies dos argilominerais apresentam uma predominância de cargas negativas. Por outro lado, as faces menores laterais, ou arestas desses retículos são interrompidas, deixando uma deficiência de cargas negativas devido à presença dos íons positivos fortemente polarizantes (SANTOS, 1975).

A capacidade de sorção e troca catiônica dos minerais de argila (CTC) é consequência do desequilíbrio das cargas elétricas e da substituição de hidrogênio por hidroxilas. A CTC é uma propriedade importante, pois íons permutáveis influem poderosamente nas propriedades macroscópicas das argilas. A CTC é medida em miliequivalente por 100 g, e os valores podem variar de 3 a 15 mEq/100 g na caulinita, e de 80 a 150 mEq/100 g na esmectita (GRIM, 1968). A Tabela 2.2 apresenta a capacidade de troca de alguns argilominerais.

Tabela 2.2 – Capacidade de troca iônica de argilominerais

Tipo de argila	Local de ocorrência	Capacidade de troca iônica (mEq/100 g)
Montmorillonita	Geisenheim (Alemanha)	31,0
Montmorillonita	Wyoming (EUA)	23,0
Beidelita	Unterrupsroth (Alemanha)	21,0
Nontronita	Untergriesbach (Alemanha)	20,0
Saponita	Groschlattengrun (Alemanha)	21,0
Caulinita	Vallecas (Espanha)	20,2
Caulinita	Schnaittenbach (Alemanha)	6,6
Vermiculita	África do Sul	4,0

Fonte: Santos (1975).

O excesso de cargas negativas na superfície dos argilominerais pode ser neutralizado pela simples adsorção de cátions hidratados. A adsorção dos cátions leva à formação da dupla camada iônica, proposta inicialmente por Helmholtz em 1853, como uma dupla camada fixa. De acordo com Helmholtz, os cátions neutralizados estariam fixos às superfícies dos argilominerais e localizados em uma única camada. A estabilidade de uma partícula coloidal seria então determinada pela diferença de potencial estabelecida entre as duas camadas rígidas de íons, positivos e negativos, chamada de Potencial Zeta (ζ). A partir do modelo de um condensador, obteve-se a seguinte equação para esse potencial:

$$\zeta = \frac{4 \pi d q}{\varepsilon}$$

Equação 2.11

Em que d é a espessura da dupla camada; q é a carga superficial da partícula e ε é a constante dielétrica do meio.

Durante muito tempo o modelo de Helmholtz foi a base para o estudo das propriedades elétricas dos sistemas coloidais, mas foi sofrendo adaptações para melhor descrever as interações que ocorrem próximas à superfície das partículas de argila. O modelo da camada difusa apresentada por Gouy em 1913 incorporou a agitação térmica das moléculas adsorvidas à superfície dos argilominerais como uma camada difusa, de espessura inversamente proporcional à concentração da solução, embora os íons tenham livre movimentação no meio, podendo deslocar-se devido à ação das forças externas elétricas ou térmicas. Em seguida, o modelo proposto por Stern foi uma combinação dos modelos anteriores, no qual a primeira camada de íons está rigidamente adsorvida a superfície dos argilominerais, seguindo-se uma camada difusa. Os íons móveis positivos das camadas difusas estariam livres da atração eletrostática das cargas negativas das argilas (NERY, 1989).

Tendo em vista que as propriedades das partículas coloidais das argilas afetam o comportamento macroscópico do solo, o campo da geotecnia estuda com interesse a maneira pela qual a água muda o comportamento mecânico do solo. Um solo argiloso pode apresentar-se em estado líquido, plástico, semissólido ou sólido, a depender de sua umidade, ou seja, apresenta diferente consistência. Os limites inferior e superior da umidade do solo para cada estado de consistência têm sido

estudados desde a década de 1910 e padronizados de modo a servir como limites de consistência.

No estado plástico, a propriedade de plasticidade do solo é sua capacidade de deformar sem apresentar ruptura ou trincas e sem variação de volume. Essa propriedade depende fundamentalmente da quantidade e do tipo de argilomineral predominantes no solo. A plasticidade e as variações de volume dos solos ao serem secados ou umedecidos são manifestações visíveis dos fenômenos que ocorrem entre a água e a superfície dos argilominerais.

Os valores de umidade do solo que separam o estado semissólido do plástico e o estado plástico do estado fluido são denominados, respectivamente, de limite de plasticidade (*LP*) e limite de liquidez (*LL*). O índice de plasticidade (*IP*) é dado pela diferença entre o valor do limite de liquidez e o limite de plasticidade $IP = LL - LP$, ou seja, é o tamanho do intervalo de umidade no qual o solo se comporta de maneira plástica. Quanto maior a superfície específica do argilomineral, a capacidade de troca catiônica, e a quantidade de argila presente no solo, maior o *IP* desse solo.

A interação solo/líquido depende não somente do solo, mas também da propensão do líquido em interagir com as partículas sólidas. A constante dielétrica do líquido, uma medida de sua polaridade, está entre os fatores apontados na literatura que influenciam fortemente no volume de líquido adsorvido pelas argilas. Assim, quanto maior a constante dielétrica do fluido, maior a espessura do filme adsorvido na superfície das argilas, e maior a expansão das lâminas da argila. Vale ressaltar que o líquido adsorvido não participa do fluxo, sendo capaz de “obstruir” parte dos micróporos do solo, diminuindo em muito a permeabilidade dos solos argilosos aos fluidos de alta polaridade. Essa é uma das razões pelas quais as camadas de proteção mineral à infiltração

de percolados existentes nos aterros são compostas basicamente de solos com quantidades apreciáveis de argila.

Nas equações clássicas da permeabilidade de fluidos nos meios porosos, por terem sido deduzidas para meios granulares, sem a presença de silte e argila,⁴ a constante dielétrica (ϵ) dos fluidos não está incorporada na formulação dos parâmetros de fluxo dos líquidos. A constante dielétrica é determinada quando um material dielétrico é colocado entre duas placas de um capacitor, e é dada pelo quociente entre as capacidades medidas, respectivamente, com e sem o dielétrico entre as placas do capacitor (HALLIDAY; RESNIK, 1979). Por questões práticas, a literatura apresenta a constante dielétrica relativa, que é a relação entre a constante dielétrica do meio e a constante dielétrica do vácuo.

2.2.2 SISTEMA SOLO-ÁGUA

A capilaridade e a adsorção são as duas formas principais de retenção de água por um solo. Existe ainda a água de constituição, a qual se encontra dentro da estrutura do mineral e cuja remoção exige a aplicação de elevadas temperaturas. A água que ocupa os macróporos do solo participa dos processos de fluxo e pode ser removida completamente, com relativa facilidade e com baixa energia. As águas nas formas adsorvidas e de constituição não participam do fluxo e requerem mais energia para sua remoção completa. O trabalho de Grim (1968) apresentou evidências de que a água adsorvida pelos argilominerais se encontra arranjada em condições semelhantes ao estado sólido, mesmo na temperatura ambiente.

O fenômeno da adsorção da água pelo argilomineral é consequência do caráter polar da molécula. Uma vez que as superfícies das

⁴ Cf. Nutting (1930) e Carman (1937, 1956).

argilas são normalmente carregadas com cargas elétricas negativas, as moléculas de água se orientam com os respectivos polos positivos aderindo à superfície negativa das partículas de argila. Na segunda camada as moléculas de água seriam orientadas, atraídas pelo polo negativo da primeira camada de moléculas de água já aderidas à superfície do argilomineral. Esse tipo de arranjo é controlado pela energia térmica das moléculas de água que tendem a estar em um estado de movimento contínuo. A agitação térmica se oporá à orientação regular dos dipolos, e a água passará progressivamente de uma condição adsorvida para uma condição de água livre, podendo então contribuir para o fluxo de água.

A afinidade físico-química entre a água e os minerais do solo é responsável pelas características de plasticidade e de expansividade das argilas na presença de água. O mesmo fenômeno não ocorre (pelo menos não com a mesma intensidade) quando a mistura de argila se dá com outros líquidos, em especial os líquidos orgânicos de baixa polaridade e constante dielétrica, cuja afinidade físico-química com o argilomineral é menos intensa. Para se entender a inter-relação entre os argilominerais e os líquidos orgânicos torna-se necessário conhecer as propriedades físicas dos fluidos em contato com as argilas.

2.2.3 COEFICIENTE DE PERMEABILIDADE SATURADO EM MEIOS ARGILOSOS

Nas práticas convencionais da engenharia civil, em que a água é o líquido permeante, vários fatores têm sido identificados como capazes de afetar fortemente a permeabilidade em solos argilosos. Dentre eles citam-se o tamanho dos grãos, a superfície específica, o arranjo das partículas, o grau de saturação, a porosidade ou índice de vazios, a concentração eletrolítica, a composição e natureza dos cátions adsorvidos e a pressão

externa (MITCHELL, 1976). Para os líquidos orgânicos, a relação entre as propriedades físicas e químicas dos líquidos e a permeabilidade é menos clara, parcialmente porque a natureza dos líquidos orgânicos é muito variável. Além disso, nas situações em que vários líquidos orgânicos interagem, como em aterros para resíduos perigosos, o efeito cooperativo entre os diversos líquidos faz com que o conhecimento obtido para um líquido puro seja de pouca utilidade em prever o comportamento das misturas. Nos solos argilosos permeados por líquidos orgânicos, são fatores potencialmente importantes as propriedades dos fluidos presentes nos poros, a composição físico-química do solo, e a natureza da adsorção do permeante pelas partículas do solo (BUDHU *et al.*, 1991). Dessa forma, em solos contendo argilominerais existe forte limitação em aplicar-se a equação de Nutting (1930) para se calcular o coeficiente de permeabilidade saturada, aqui designada por condutividade hidráulica do meio, já que para esses casos a permeabilidade intrínseca depende do líquido percolante.

A literatura apresenta algumas tentativas para explicar esse fenômeno. Mesri e Olson (1971) verificaram um grande aumento na permeabilidade quando outros fluidos com exceção da água eram usados nos testes de adensamento, sugerindo que a polaridade da água e líquidos orgânicos permeantes explicaria as diferenças encontradas. Para Kinsky *et al.* (1971), quanto menor a constante dielétrica do líquido, menor será a espessura da dupla camada nas superfícies dos minerais do solo e maior será a permeabilidade do meio. Sendo assim, a espessura da dupla camada efetivamente interfere nas dimensões do sistema poroso. Os pesquisadores Anderson *et al.* (1982) e Brown e Anderson (1983) avaliaram o impacto de líquidos orgânicos sobre a condutividade de quatro solos argilosos e encontraram que as condutividades foram duas a três ordens de magnitude maiores que as medidas com a água, ao mesmo tempo que

observaram alterações físicas na estrutura do solo após exposição a líquidos orgânicos. Gilligan e Clemence (1984) sugeriram que a adição de líquidos orgânicos em solos argilosos causou a formação de tactoides ou agregados com estrutura planar que se formam por meio de um processo de condensação de placas (HILLEL, 1980). A formação dos tactoides criou uma estrutura mais granular, com poros mais largos que facilitaram a passagem dos líquidos, sendo que a habilidade de polarização dos líquidos controla as distâncias entre as partículas do argilomineral em uma estrutura do tipo face a face que é essencial para a formação dos tactoides. Também para Budhu *et al.* (1991), a interação dos fluidos orgânicos com os minerais do solo pode causar alterações na estrutura do solo, de forma a permitir uma passagem mais fácil para os fluidos.

Brown e Thomas (1984) desenvolveram um trabalho experimental para medir, em laboratório, a condutividade hidráulica de três argilas comercializadas para revestimento de lagoas de contenção, numa mistura de argilas e areias, percoladas por solventes orgânicos (acetona, xileno), derivados de petróleo (querosene, óleo diesel, gasolina e óleo de motor) e água. Seus resultados demonstraram que, enquanto o valor da condutividade hidráulica para a água foi da ordem de 10^{-8} cm/s, a condutividade para a gasolina foi de 10^{-4} cm/s, logo, uma diferença na ordem de grandeza de 10^4 .

As Tabelas 2.3, 2.4 e 2.5 apresentam alguns resultados dos experimentos de Brown e Thomas (1984). A Tabela 2.3 apresenta as características físicas dos líquidos orgânicos. A Tabela 2.4 apresenta as características dos solos utilizados nos experimentos dos referidos autores, e a Tabela 2.5 apresenta os valores das condutividades hidráulicas obtidas experimentalmente para os diversos líquidos e solos.

Tabela 2.3 – Propriedades físicas e químicas dos fluidos. Intervalo de valores da superfície específica de alguns tipos de argilas ou solos argilosos

Líquido	Viscosidade (cP)	Densidade (g/cm ³)
Acetona	0,42	0,79
Xileno	0,93	0,87
Gasolina	0,70	0,70 a 0,75
Querosene	0,70 a 0,90	0,79 a 0,82
Óleo diesel	1,40 a 2,50	0,87
Motor óleo	0,81 a 0,90	0,81 a 0,90

Fonte: Brown e Thomas (1984).

Tabela 2.4 – Propriedades físicas e mineralógicas de três tipos de solos

Solos	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	Mineralogia
CC1	89,6	0,4	10,0	esmectita
CC2	84,0	5,5	10,5	esmectita
CC3	60,4	17,6	22,0	mica

Fonte: Brown e Thomas (1984).

Tabela 2.5 – Valores de condutividade hidráulica em três tipos de solos

Condutividade hidráulica em cm/s			
Fluido	Solo CC1	Solo CC2	Solo CC3
Água	$3,61 \times 10^{-8}$	$2,58 \times 10^{-8}$	$1,57 \times 10^{-8}$
Acetona	$5,05 \times 10^{-5}$	$1,41 \times 10^{-6}$	$2,51 \times 10^{-7}$
Xileno	$1,76 \times 10^{-4}$	$7,28 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$
Gasolina	$1,96 \times 10^{-4}$	$9,07 \times 10^{-5}$	$6,19 \times 10^{-5}$
Querosene	$1,49 \times 10^{-4}$	$9,10 \times 10^{-5}$	$5,68 \times 10^{-5}$
Óleo diesel	$5,17 \times 10^{-5}$	$4,53 \times 10^{-5}$	$6,29 \times 10^{-7}$
Motor óleo	$6,13 \times 10^{-6}$	$2,13 \times 10^{-6}$	$9,48 \times 10^{-7}$

Fonte: Brown e Thomas (1984).

A Tabela 2.6 apresenta uma comparação entre os valores experimentais de condutividade hidráulica e aqueles obtidos utilizando-se os dados da água para cálculo da permeabilidade intrínseca, e o uso desta para o cálculo da condutividade dos diversos líquidos orgânicos percolados no solo CC1 de Brown e Thomas (1984).

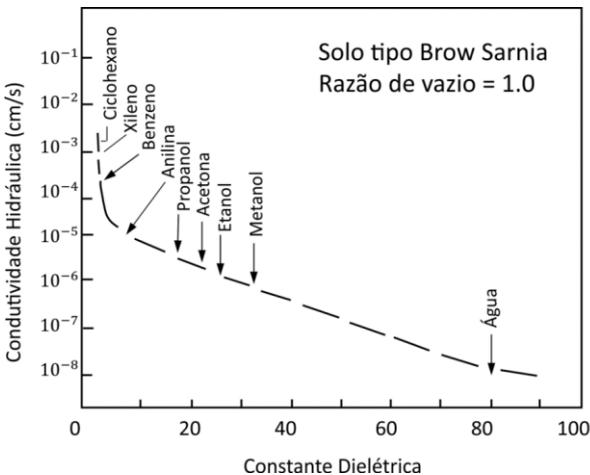
Os resultados da Tabela 2.6 indicam que os valores calculados da condutividade hidráulica para os líquidos orgânicos estão na mesma ordem de grandeza do valor experimental à água (10^{-8} cm/s), divergindo dos seus valores experimentais em até quatro ordens de grandeza. Essa diferença é bastante expressiva e mostra que os líquidos orgânicos terão uma capacidade de infiltração bem maior nos solos argilosos do que aquela esperada quando se utiliza o conceito de permeabilidade intrínseca, válido para os meios granulares.

Tabela 2.6 – Condutividade hidráulica calculada para o solo CC1

Fluido	Condutividade hidráulica experimental (cm/s)	Condutividade hidráulica calculada (cm/s)
Água	$3,61 \times 10^{-8}$	-
Acetona	$5,05 \times 10^{-5}$	$6,78 \times 10^{-8}$
Xileno	$1,76 \times 10^{-4}$	$3,37 \times 10^{-8}$
Gasolina	$1,96 \times 10^{-4}$	$3,61 \times 10^{-8}$
Querosene	$1,49 \times 10^{-4}$	$3,60 \times 10^{-8}$
Óleo diesel	$5,17 \times 10^{-5}$	$2,24 \times 10^{-8}$
Motor óleo	$6,13 \times 10^{-6}$	$3,24 \times 10^{-8}$

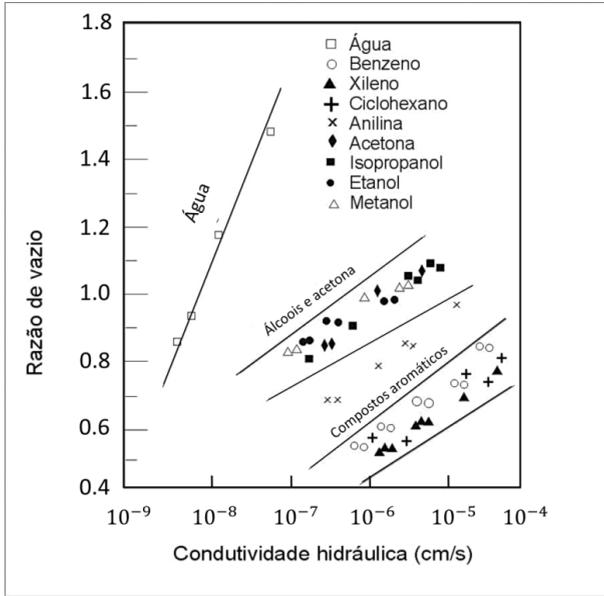
Fonte: Brown e Thomas (1984).

Figura 2.6 – Variação da condutividade hidráulica com a constante dielétrica dos líquidos



Fonte: adaptada de Fernandez e Quigley (1985).

Figura 2.7 – Relação entre o índice de vazios do meio poroso e a condutividade hidráulica para vários líquidos



Fonte: adaptada de Fernandez e Quigley (1985).

As Figuras 2.6 e 2.7 apresentam uma constatação experimental compilada do trabalho de Fernandez e Quigley (1985). Na Figura 2.6 os valores de condutividade hidráulica obtida experimentalmente para os nove líquidos se distribuem de forma decrescente com o crescimento da constante dielétrica. Na Figura 2.7 observam-se três grupos distintos de valores de condutividade para líquidos com características semelhantes. A água, com constante dielétrica 80 e baixa condutividade, ficou isolada dos demais líquidos. O álcool e a acetona, com constantes dielétricas entre 20 e 30, agrupam-se com valores de condutividade intermediários.

Já os líquidos aromáticos, com constante dielétrica de 2 a 7, agrupam-se numa região de alta condutividade hidráulica.

O trabalho experimental de Schramm *et al.* (1986) envolveu a medida da condutividade hidráulica para quatro líquidos orgânicos (p-xileno, querosene, álcool isopropílico e etileno glicol) e a água, percorrendo oito solos diferentes e contendo teores variados das argilas ilita, caulinita, vermiculita, montmorillonita e mica. Os resultados experimentais foram semelhantes àqueles de Brown e Thomas (1984) e Fernandez e Quigley (1985).

Schramm *et al.* (1986) concluíram que o modelo da dupla camada foi útil para explicar variações na permeabilidade intrínseca para um solo particular, decorrentes do efeito da polaridade dos líquidos.

Com base no que foi exposto, torna-se evidente a limitação dos modelos matemáticos desenvolvidos para o coeficiente de permeabilidade saturada ou condutividade hidráulica dos solos arenosos, quando comparados aos resultados experimentais obtidos para solos argilosos. Numa tentativa de modelar matematicamente a razão entre a permeabilidade intrínseca medida para os líquidos orgânicos e aquela medida para a água, Budhu *et al.* (1991) utilizaram dados experimentais obtidos em testes de adensamento, um método indireto de se medir a permeabilidade de amostras de solo, bem como os dados experimentais de Mesri e Olson (1971) e Kinsky *et al.* (1971). Todos esses parâmetros foram obtidos em condições experimentais similares. Os dados experimentais de Budhu *et al.* foram gerados para amostras de caulinita, montmorillonita e um solo natural argiloso. As amostras foram preparadas misturando a caulinita seca ou a montmorillonita com água deionizada, acetona, ou metanol; e para uma argila do tipo Lockport também foram utilizados metiletilcetona e etileno glicol.

A função encontrada empiricamente por Budhu *et al.* para relacionar a razão das permeabilidades intrínsecas (K_p/K_w), onde p representa o fluido do poro e w representa a água, e a razão das constantes dielétricas ($\varepsilon_p/\varepsilon_w$), foi dada por:

$$\frac{k_p}{k_w} = e^{\lambda \cdot (1 - \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_w})} \quad \text{Equação 2.12}$$

Budhu *et al.* constataram que o parâmetro λ é um fator constante para um tipo particular de solo e para uma dada história de tensão, com valor $\lambda = 8$ para os dados da argila Lockport, e um valor $\lambda = 4,5$ para os dados experimentais de Fernandez e Quigley (1985). Os pesquisadores não conseguiram definir quais as propriedades do solo que determinam o valor de λ . Com relação à influência da constante dielétrica, eles sugeriram que este seja um dos parâmetros responsáveis pelo aumento na condutividade hidráulica dos fluidos orgânicos em solos argilosos, mas não o único fator responsável por esse comportamento.

Oliveira (2001) realizou 74 experimentos de fluxo com permeâmetro de parede fixa, em meios porosos argilosos, areia com caulinita e areia com bentonita, com os seguintes percentuais por peso de argila: 10%, 20%, 40%, 60%, 80% e 100%. Para avaliar a influência de cada argila sobre a condutividade hidráulica do meio, os seguintes líquidos foram utilizados: água, gasolina, gasolina com álcool, óleo diesel e tetracloreto de carbono. Os resultados mostraram a dependência linear entre a condutividade hidráulica saturada e a mobilidade dos líquidos (ρ/μ) para o meio sem a presença de argila, obedecendo à equação de Nutting (1930). Entretanto, a condutividade hidráulica saturada do meio poroso composto com bentonita ou caulinita mostrou uma tendência semelhante

para todos os líquidos, ou seja, a condutividade decresce com o aumento do percentual de argila. Para percentuais superiores a 40%, porém, verifica-se forte constância nos resultados da condutividade hidráulica. Provavelmente, acima de 40% de argila essa fração passa a ser predominante, e a areia não influencia significativamente a hidrodinâmica dos fluidos.

Oliveira (2001) verificou que aplicando a equação de Nutting (1930) para o cálculo da permeabilidade do meio poroso composto por bentonita ou caulinita, a permeabilidade não teve o caráter intrínseco, como a encontrada para os meios granulares, mas, quanto maior foi o percentual de argila, maior a influência sobre a permeabilidade desse meio. Para as amostras compostas com caulinita, os valores de permeabilidade para cada líquido utilizado foram mais próximos entre si quando comparados com os valores com bentonita, refletindo o fato de a caulinita ser um argilomineral com menor densidade de carga superficial e menos reativa.

Oliveira (2001) deduziu uma nova equação para a condutividade hidráulica dos meios argilosos, incorporando a influência da constante dielétrica (ε), utilizando para isso os dados obtidos em seus experimentos e as equações de condutividade hidráulica de Nutting (1930) e Carman (1937, 1956) (Equação 2.9). Os valores da condutividade hidráulica em meio argiloso variaram de forma inversa (quanto menor a constante dielétrica, maior a condutividade hidráulica), sendo a variação mais intensa quanto maior foi o teor da argila, sugerindo o uso da constante dielétrica (ε) elevada a um expoente $N(\varepsilon^N)$:

$$K = \frac{\rho g}{\mu} \left(\frac{1}{5}\right) \left[\frac{\eta^3}{(1 - \eta)^2} \right] \frac{B}{\varepsilon^N} \quad \text{Equação 2.13}$$

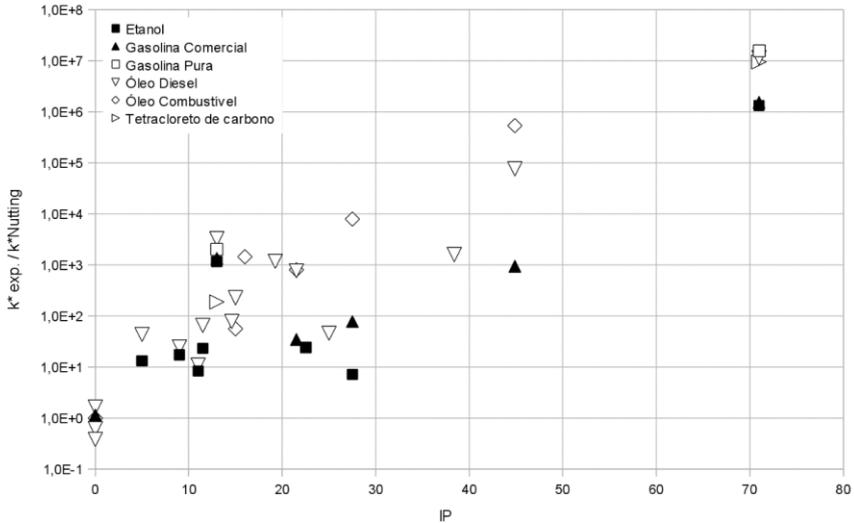
Os fatores de forma e porosidade foram mantidos iguais aos da equação de Carman, dada à ausência de estudos que pudessem quantificar esses parâmetros. A expressão da permeabilidade (k^*) extraída da equação acima tem a seguinte forma:

$$k^* = \left(\frac{1}{5}\right) \left[\frac{\eta^3}{(1-\eta)^2} \right] \frac{B}{\varepsilon^N} \quad \text{Equação 2.14}$$

A análise dessa formulação revela que a permeabilidade nos meios argilosos (k^*) não depende somente do meio poroso, mas da interação meio poroso-líquido através do fator B , de dimensão $[L^2]$, ainda por ser definido analiticamente, e da potência (ε^N), onde N foi bem correlacionado com o teor de argila.

No estudo de Cardoso (2011), relativo à condutividade hidráulica em meios argilosos, foram utilizadas misturas de areia e bentonita e realizados ensaios de limite de liquidez (LL) e índice de plasticidade (IP), e de condutividade para os fluidos água, etanol, gasolina comercial, óleo diesel e óleo combustível, perfazendo um total de 46 amostras, com triplicatas. Cardoso (2011) reproduziu os ensaios de Oliveira (2001) para as percentagens de 10 e 20% de bentonita, para os quais foram determinados os valores de LL e IP , obtendo-se os valores médios de $LL = 34\%$ e $IP = 13\%$ para as amostras com 10% de bentonita, e $LL = 89\%$ e $IP = 71\%$ para as amostras com 20% de bentonita.

Figura 2.8 – Razão $k_{exp}^*/k_{Nutting}^*$, respectivamente, a permeabilidade pretensamente intrínseca (experimental) e a permeabilidade intrínseca de Nutting, em função do índice de plasticidade do solo



Fonte: Oliveira (2001).

A Figura 2.8 apresenta os resultados obtidos para a relação entre a permeabilidade pretensamente intrínseca obtida experimentalmente (k_{exp}^*) e o valor da permeabilidade intrínseca de Nutting ($k_{Nutting}^*$), em função do índice de plasticidade do solo. Verifica-se na Figura 2.8 que o IP desempenha um papel fundamental nos valores obtidos e serve para explicar, pelo menos em parte, o motivo pelo qual os valores de N da equação de Oliveira (2001) e os valores de λ da equação de Budhu *et al.* (1991) se mostraram dependentes do tipo de solo ou do seu teor de argila. Na Figura 2.8 os símbolos sem preenchimento denotam fluidos orgânicos com baixo valor de constante dielétrica, enquanto os símbolos cheios

denotam fluidos com constante dielétrica mais elevada (gasolina comercial brasileira e etanol). Para os fluidos com maior valor de constante dielétrica, os resultados se apresentam quase sempre em uma região inferior da Figura 2.8, comparativamente aos resultados das amostras de menor constante dielétrica.

Cardoso (2011) modelou matematicamente, utilizando o método dos mínimos quadrados, a variável dependente da razão das permeabilidades, como função dos valores de LL e IP dos diferentes solos estudados, chegando à equação apresentada a seguir:

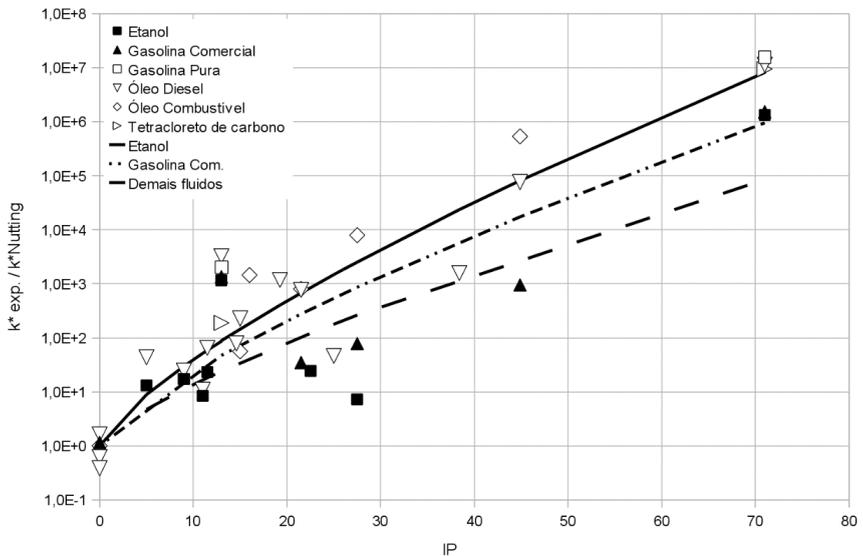
$$\log\left(\frac{k_{exp}^*}{k_{Nutting}^*}\right) = a \left[\frac{\varepsilon_w}{\varepsilon} - 1\right]^b IP^c \quad \text{Equação 2.15}$$

Foram obtidos valores de $a = 0,2$; $b = 0,096$ e $c = 0,75$. ε_w é a constante dielétrica da água. O valor do quadrado do coeficiente de correlação de Pearson (R^2) obtido foi de 0,904.

As Figuras 2.9 e 2.10 apresentam os resultados obtidos com o uso da Equação 2.15. Como pode ser observado, a equação proposta consegue explicar boa parte do comportamento obtido para os diferentes solos e fluidos empregados. Vale ressaltar, contudo, que o uso dessa equação deve ser limitado à faixa de valores de IP utilizada neste estudo. Conforme verificado por Oliveira (2001), a partir de teores de bentonita de 20%, a adição de mais argila à amostra do solo não resultou em significativa alteração dos valores de condutividade hidráulica obtida experimentalmente, e, portanto, a Equação 2.15 provavelmente deverá apresentar problemas de aderência aos dados experimentais.

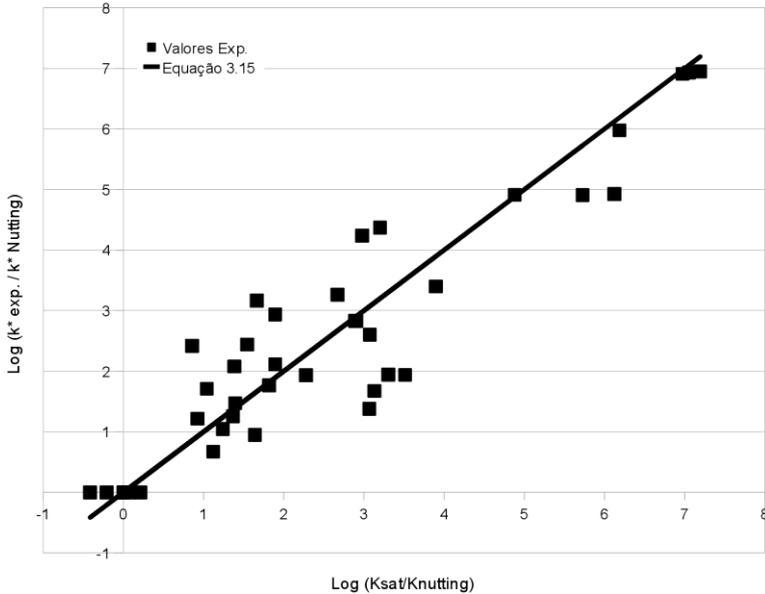
Em continuação a esses estudos, o trabalho de Machado *et al.* (2016) reporta a modelagem da permeabilidade de fluidos percolando uma variedade de solos distintos. A permeabilidade é descrita em função da constante dielétrica relativa dos fluidos (ϵ_f) dada pela razão da constante dielétrica dos fluidos (ϵ_f) dividida pela constante dielétrica do ar (ϵ_a), e do índice de plasticidade do solo medido com relação aos fluidos de interesse.

Figura 2.9 – Valores experimentais obtidos e valores previstos pela Equação 2.15 proposta por Cardoso (2011) para diferentes compostos químicos



Fonte: Cardoso (2011).

Figura 2.10 – Correlação dos valores experimentais obtidos e valores previstos pela Equação 2.15



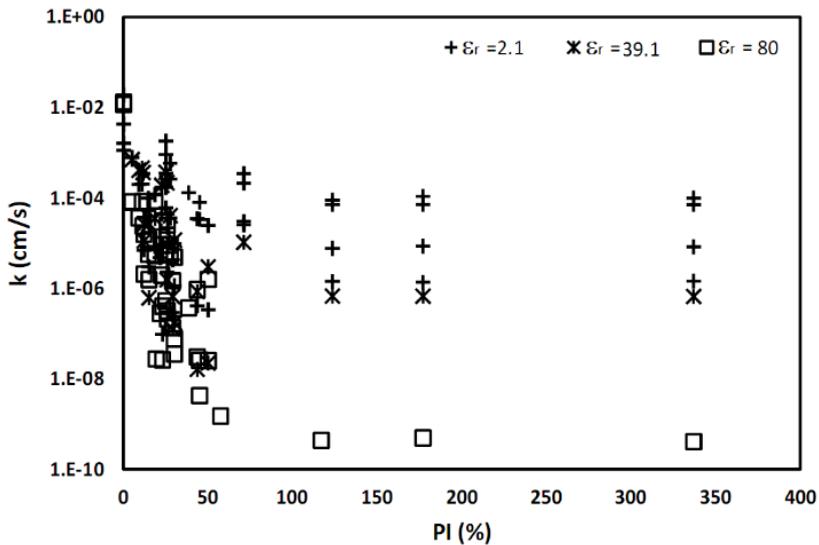
Fonte: Cardoso (2011).

A Figura 2.11 ilustra como o valor do índice de plasticidade, IP e a constante dielétrica relativa dos fluidos (ϵ_r) influenciam o valor da permeabilidade (k).

Como esperado, k decresce com o índice de plasticidade, porque solos mais plásticos tendem a mostrar forte interação com os líquidos. Por outro lado, os fluidos com menor constante dielétrica ($\epsilon_r \approx 2,1$, tais como gasolina, diesel, tetracloreto de carbono) apresentam valores maiores de k , mesmo para os solos com alto valor para o índice de plasticidade. Algumas amostras incluídas na Figura 2.11 com $\epsilon_r \approx 2,1$

alcançaram valores baixos de k (1×10^{-8} – 1×10^{-6} cm/s) quando se considera fluidos orgânicos. Entretanto, nesses casos, as amostras de solo foram compactadas com a energia do Proctor Modificado, usando misturas de solo que apresentaram resultados ótimos como barreira hidráulica para hidrocarbonetos.

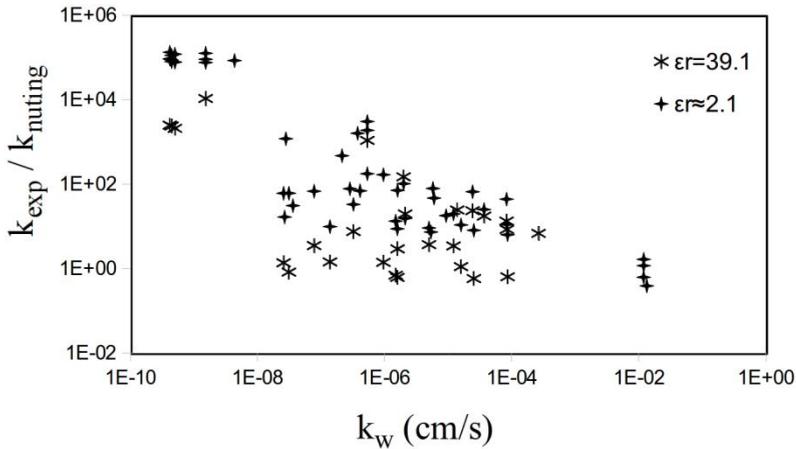
Figura 2.11 – Valores experimentais de k em função de ε_r e do índice de plasticidade



Fonte: Machado *et al.* (2016).

A Figura 2.12 mostra como a razão $k_{exp}/k_{Nutting}$ varia em função da permeabilidade à água, k_w . Os valores de $k_{exp}/k_{Nutting}$ decrescem tendendo para a unidade com o crescimento de k_w , fato esperado sabendo-se que altos valores de k_w geralmente implicam em solos mais grossos e menos plásticos.

Figura 2.12 – Valores da razão $k_{exp}/k_{Nutting}$ em função de ε_r e k_w



Fonte: Machado *et al.* (2016).

A modelagem matemática dos resultados apresentada nas Figuras 2.11 e 2.12 resultou na obtenção da melhor equação de ajuste (Equação 2.16):

$$\log\left(\frac{k_{exp}}{k_{Nutting}}\right) = a\left(\frac{\varepsilon_w}{\varepsilon} - 1\right)^b \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-c \cdot IP}{c + IP} \log\left(\frac{k_{ref}}{k_w}\right)\right)\right] + \frac{IP}{c + IP} \left(d \cdot \log\left(\frac{k_{ref}}{k_w}\right) + \frac{e}{1 - S_{rw}}\right)$$

Equação 2.16

Onde a , b , c , d , e k_{ref} são constantes de ajuste, e todas as quatro variáveis (ε , k_w , IP , e S_{rw}) são facilmente obtidas em condições de campo e laboratório. Por esta equação, solos não plásticos irão produzir $\log(k_{exp}/k_{Nutting}) = 0$, como esperado para solos granulares.

No caso de fluidos miscíveis, tal como etanol, o valor de S_{rw} deve ser considerado nulo, já que todos os poros estão disponíveis para o fluxo. Por outro lado, a mistura de fluidos (água e orgânico) dentro do poro produzirá um novo valor de constante dielétrica com base nos valores da constante dielétrica da água (ε_w) e do fluido (ε_f). Para a mistura, este trabalho propõe a seguinte equação:

$$\varepsilon = \varepsilon_w \cdot S_{rw} + (1 - S_{rw}) \cdot \varepsilon_f \quad \text{Equação 2.17}$$

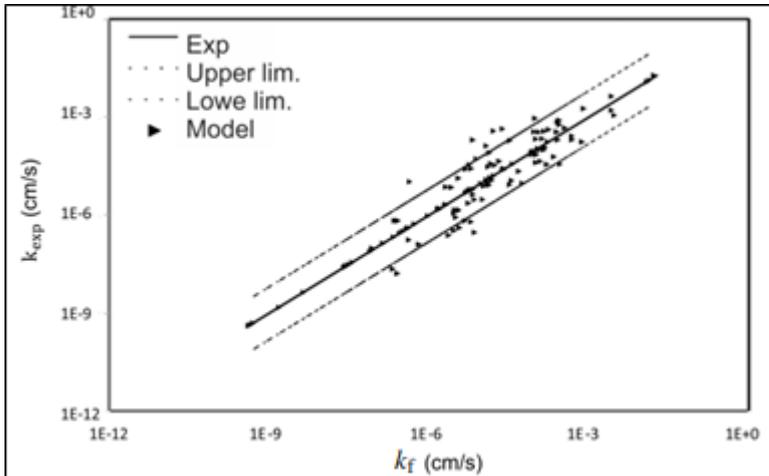
Reescrevendo a Equação 2.16, é possível calcular a permeabilidade do solo permeado por um fluido de interesse baseado no valor da permeabilidade medida com relação à água (Equação 2.18). Os parâmetros de ajuste são $a = 0,263$, $b = 0,20$, $c = 5,00$, $d = 1,19$, $e = -0,259$ e $k_{ref} = 1,34 \times 10^{-2}$ cm/s. Os valores de IP são expressos em percentual:

$$k_f = \frac{\rho_f}{\rho_w} \cdot \frac{\mu_w}{\mu_f} \cdot k_w 10 \left\{ a \cdot \left(\frac{\varepsilon_w - 1}{e} \right)^b \cdot \left[1 - \exp \left(\frac{-c \cdot IP}{c + IP} \cdot \log \left(\frac{k_{ref}}{k_w} \right) \right) + \frac{IP}{c + IP} \left(d \cdot \log \left(\frac{k_{ref}}{k_w} \right) + \frac{e}{1 - S_{rw}} \right) \right] \right\}$$

$$\text{Equação 2.18}$$

A Figura 2.13 apresenta os dados experimentais (k_{exp}) em função dos valores calculados pela Equação 2.18 (k_f). O intervalo de confiança é de 90%. O coeficiente de correlação obtido no ajuste foi $R^2 = 0,915$. Os maiores erros foram associados com dados experimentais obtidos em solo massapê devido a dificuldades de caracterização desse solo. Entretanto, as diferenças entre os resultados experimentais e preditos reduziram de 100.000 (quando se usa a equação de Nutting para solos granulares) para menos de 6,4 para 90% dos dados. Esse resultado representa uma redução relevante da incerteza em prever a permeabilidade de fluidos orgânicos com base em valores obtidos com a água, atestando a adequação da modelagem matemática.

Figura 2.13 – Valores de k_{exp} em função de k_f



Fonte: adaptada de Machado *et al.* (2016).

Capítulo 3

Fluxo e transporte de LNAPL através da zona não saturada

Iara Brandão de Oliveira

Sandro Lemos Machado

Carlos José de Amorim Júnior

Marcio Roberto Schneider

3.1 Modelo conceitual

O cenário mostrado na Figura 3.1 representa o vazamento de um tanque subterrâneo para armazenamento de hidrocarboneto de petróleo, substância orgânica mais leve que a água e imiscível à mesma. Em contato com o solo, flui como uma fase líquida, leve e não aquosa, cuja denominação na literatura inglesa é *Light Nonaqueous-Phase Liquid* (LNAPL).

Após a disponibilização dos hidrocarbonetos de petróleo na sub-superfície, o líquido orgânico vai migrar verticalmente como uma fase distinta, através da zona não saturada, sob a influência da força gravitacional. Essa migração será acompanhada por algum espalhamento lateral devido ao efeito das forças capilares. Durante o movimento através da zona não saturada, algum hidrocarboneto ficará retido entre os grãos do solo, como uma fase orgânica residual. Essa retenção de massa ocorre devido ao efeito da tensão superficial do líquido orgânico. Concomitantemente à migração do LNAPL, parte do hidrocarboneto irá volatilizar e

se espalhar, por difusão, formando uma zona com concentração de vapor orgânico, que se estende no subsolo além da área contaminada, com valores decrescentes de concentração da fase vapor do LNAPL. Ainda na zona não saturada, os orgânicos retidos nos poros do solo, tanto na fase líquida residual quanto na fase de vapor, podem entrar em contato com a água intersticial ou a água de infiltração da chuva.

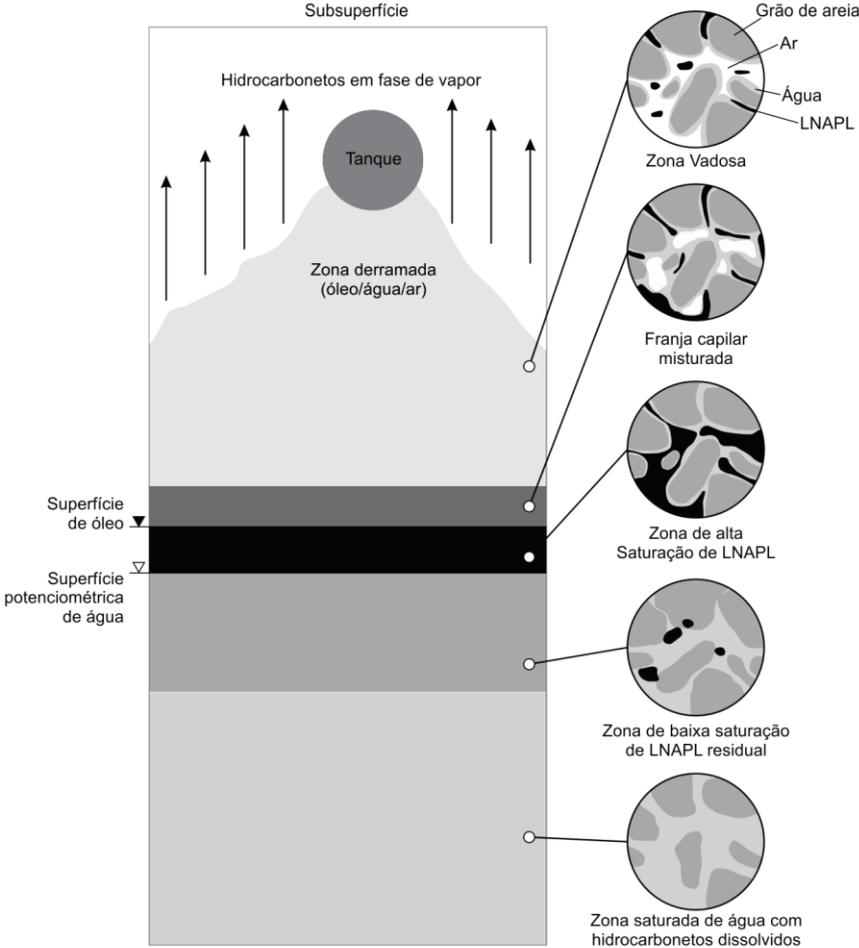
Embora denominados de LNAPL, esses compostos possuem certo grau de solubilidade em água, e o movimento descendente da água em processo de infiltração transporta parte dos orgânicos, na forma dissolvida, em direção ao lençol freático. Além disso, para os solos com pouca presença de matéria orgânica, a água tem preferência no processo de umedecimento das partículas sólidas e, dessa forma, em seu processo de infiltração, desloca boa parte da fase livre de LNAPL existente na zona não saturada em direção ao lençol freático.

Se o volume derramado ou vazado for grande, parte do LNAPL pode atingir a zona saturada. No topo do lençol freático, o comportamento da fase livre de LNAPL é preponderantemente controlado por sua densidade. Em virtude de sua menor densidade em relação à água, a fase livre de LNAPL se acumula no topo da superfície freática, espalhando-se lateralmente na franja capilar como uma lâmina flutuante que deprime o nível da água subterrânea provocando um deslocamento que irá depender da espessura da fase livre formada. As variações cíclicas do nível d'água decorrentes dos processos de recarga e descarga do aquífero influenciam o espalhamento vertical da fase livre do LNAPL. O movimento ascendente do nível d'água faz com que parte do LNAPL seja deslocada pela água no meio poroso. Nesse deslocamento, parte do óleo é aprisionada nos poros na forma de gotas isoladas. Dessa forma, o movimento ascendente do nível d'água faz com que parte do LNAPL se torne residual no meio poroso acima da franja capilar. Com o movimento descendente do nível d'água,

parte do LNAPL permanece presa pelas forças capilares na zona não saturada na forma residual, e parte do LNAPL anteriormente aprisionada torna-se novamente móvel. Como resultado da oscilação vertical do nível d'água ocorre a formação de fase residual tanto na zona não saturada quanto na zona saturada do aquífero, aumentando a área de contato com a água subterrânea. O contato do LNAPL com o fluxo da água subterrânea ocasiona uma maior dissolução dos compostos solúveis, formando uma pluma de contaminantes dissolvidos que pode, então, migrar sob a influência de gradientes hidráulicos atuantes no aquífero e pelos processos de difusão química e dispersão mecânica (POWERS *et al.*, 1991).

Entender o potencial do movimento e persistência do LNAPL no ambiente é fator decisivo para a caracterização e análise dos locais impactados. A migração, distribuição e persistência do LNAPL na subsuperfície são governadas por fatores como propriedades do fluido, volume derramado e área atingida, taxa de liberação dos contaminantes, litologia local, permeabilidade do solo, porosidade, umidade, pressão capilar, pressão do fluido acima e abaixo do nível d'água, e flutuações do nível d'água no aquífero. Na zona não saturada do solo o movimento do LNAPL é controlado, inicialmente, pela densidade e viscosidade do contaminante que se move verticalmente em direção ao nível freático sob a força da gravidade, bem como pela tensão superficial devido às forças capilares e pela adsorção. O LNAPL móvel (aquele que pode migrar verticalmente ou lateralmente como uma fase livre ou produto puro) ocorre quando existe uma fase contínua do líquido entre os poros da matriz do solo, e o grau de saturação excede a sua capacidade de retenção residual. O LNAPL residual fica retido nos espaços intersticiais do solo pelas forças interfaciais e/ou capilares e pela adsorção por períodos da ordem de décadas ou séculos, podendo se tornar fonte de contaminação residual da água subterrânea por longo tempo via infiltração por lixiviação.

Figura 3.1 – Modelo conceitual da distribuição de hidrocarbonetos de petróleo na subsuperfície



Fonte: adaptada de API (2002).

A descrição matemática e a simulação numérica e computacional da distribuição do LNAPL, que após sofrer um derramamento no solo se infiltra em subsuperfície até atingir o lençol freático, é um assunto complexo que vem sendo estudado por muitos pesquisadores.¹ Esses, entre tantos outros pesquisadores, apresentam equações matemáticas para a modelagem do fluxo multifásico e transporte de compostos orgânicos em meios porosos, o transporte de multicomponentes em solos não saturados, soluções numéricas utilizando as técnicas de diferenças finitas e elementos finitos, além de modelos constitutivos para o fluxo de ar-LNAPL-água na zona vadosa umedecida por água, considerando a fase residual e imóvel do LNAPL. Os diversos modelos propostos para a descrição da migração do LNAPL em subsuperfície utilizam pressupostos específicos relativos ao fluxo, e a capacidade de cada um deles em prever tal fluxo deve ser avaliada utilizando-se dados de laboratório e de campo.

A proposta apresentada pela USEPA (1997) para o fluxo do LNAPL em subsuperfície até atingir o lençol freático inclui a descrição do fenômeno nas três zonas inter-relacionadas, ou seja, a zona vadosa ou não saturada, que está em contato com a atmosfera, a zona úmida acima do aquífero (franja capilar) e a zona saturada ou aquífero. Um simulador numérico do fenômeno deve também descrever as fases móveis: a água, o LNAPL, e o gás, assumindo-se aqui que a matriz do solo é rígida e estática. Por outro lado, o LNAPL pode estar presente nos estados líquido puro, líquido dissolvido e vapor do líquido orgânico. Adicionalmente, parte do líquido puro pode ficar imobilizada nos poros da zona vadosa,

¹ Huyakorn e Pinder (1978), van Genuchten (1980), Abriola e Pinder (1985), Faust (1985), Corapcioglu e Baehr (1987), Parker *et al.* (1987), Abriola (1988), Kaluarachchi e Parker (1989), Kueper e Frind (1991), Lenhard e Parker (1998), Oostrom *et al.* (2003), Lenhard *et al.* (2004) e Fagerlund *et al.* (2008) são alguns desses exemplos.

além de ser adsorvido na superfície dos grãos do solo ou na matéria orgânica presente no mesmo.

Para se construir a formulação matemática toma-se um volume representativo do meio poroso e, nesse volume, desenvolvem-se as cinco equações de balanço de massa: três equações de balanço de massa para as fases fluidas puras, e duas equações para as fases com LNAPL (dissolvido ou vaporizado). O modelo matemático é constituído de dois componentes principais: as equações do balanço de massa que definem a distribuição, no tempo e no espaço, das variáveis primárias envolvidas no processo (pressão na fase água, saturação da fase água, saturação total da fase líquida, concentração do LNAPL na fase água e do LNAPL na fase gás), e as equações constitutivas que definem as inter-relações entre as variáveis primárias e as variáveis secundárias. Essas, por sua vez, pertencem a quatro categorias: 1) dependente das propriedades dos fluidos: densidade, compressibilidade e viscosidade; 2) associada ao fenômeno de advecção dos fluidos; 3) associada ao transporte não advectivo, ou seja, a dispersão e a difusão; e 4) associada ao processo de troca de massa entre fases, por dissolução do LNAPL na fase aquosa, e por vaporização da fase pura ou da fase dissolvida do LNAPL para a fase gasosa.

Combinando-se as equações de balanço de massa com as equações constitutivas, o conjunto de equações gerado é completamente interdependente entre si, tendo comportamento matemático não linear. Dando-se as condições iniciais do sistema e as condições de contorno, a solução do sistema de equações vai fornecer a distribuição do volume e da pressão das fases e a concentração dos constituintes no tempo e no espaço.

O complexo fenômeno descrito acima pode, em certas situações, ser considerado de forma mais simples e, assim, compete ao profissional que descreve o processo de derramamento do LNAPL optar por uma descrição matemática mais simplificada. Por exemplo, se o derramamento

percorre um meio poroso arenoso, sem presença de finos, vai existir menor ação da capilaridade e pouco LNAPL residual. Nesses solos, como visto no Capítulo 2, a influência da polaridade dos líquidos é insignificante e a retenção residual dos líquidos nos poros é decorrente somente do efeito capilar. Se a fração de matéria orgânica no solo é insignificante, também haverá pouca retenção do LNAPL no solo devido ao fenômeno de adsorção. Por outro lado, se o meio possui frações de argila, deve-se incorporar na expressão da condutividade hidráulica o efeito da interação líquido-solo por meio da constante dielétrica. No entanto, a quantidade de líquido na fase residual pode ser pequena (se comparada à água) devido à baixa polaridade dos hidrocarbonetos derivados de petróleo. Outro aspecto a se considerar é que nas condições normais de campo (admitindo-se a não ocorrência de eventos pluviométricos nos dias imediatamente anteriores) os micróporos estarão com água residual e a macroporosidade liberada para o fluxo do LNAPL. Nesse caso pode-se até considerar o fluxo do LNAPL unifásico, ou seja, a água não é uma fase móvel, e a massa de hidrocarbonetos particionada para a fase dissolvida na água residual é insignificante. Se o volume do LNAPL percolado é muito grande, pode-se considerar que no meio poroso a transferência da massa para a fase de vapor é pouco significativa. Se a fase de vapor estiver livre para escapar do meio poroso, a pressão nessa fase terá pouca influência no fluxo do LNAPL e assim o fluxo de vapor poderá ser avaliado de forma desacoplada do fluxo de líquidos.

Assim sendo, o balanço de massa geral que será apresentado a seguir pode ser bastante simplificado e, para situações fenomenológicas mais simples, a literatura técnica específica apresenta soluções analíticas que podem ser consideradas como adequadas para descrever, no tempo e no espaço, o processo de avanço do LNAPL no perfil do solo até atingir a franja capilar.

Com isso, para resolver as equações de balanço de massa, a USEPA (1997) define cinco variáveis primárias necessárias, em que considera o fluxo das cinco fases móveis após o derramamento do LNAPL, tais como: P^w , S_w , S_{TW} , ρ_n^W e ρ_n^G , para as fases W = água, G = gás, e espécie N = LNAPL, que são, respectivamente: pressão na fase água [$M/(LT^2)$]; saturação da fase água [-]; saturação total da fase líquida, dada por $S_{TW} = S_W + S_N = 1 - S_G$, [-]; concentração do LNAPL na fase água (ρ_n^W) e do LNAPL na fase gás (ρ_n^G) em [M/L^3]; onde os símbolos M, L e T, representam, respectivamente, as dimensões de massa, comprimento e tempo.

Outras variáveis que constituem as equações de balanço de massa são as constantes físicas conhecidas e as variáveis secundárias, assim denominadas por serem calculadas com base nas variáveis primárias. As constantes físicas necessárias para resolver as equações de balanço de massa são indicadas abaixo, e as descrições das propriedades físicas serão abordadas a seguir, nos itens 3.2 e 3.3 deste capítulo. As constantes físicas são:

- 1) Valor de referência da densidade e viscosidade dos fluidos (ρ^{Wr} , ρ^{Nr} , ρ^{Gr} , μ^{Wr} , μ^{Nr} , μ^{Gr}) para as fases água, LNAPL e gás, sendo o sobrescrito “r” indicativo do valor de referência do parâmetro.
- 2) As tensões interfaciais (σ_{gw} , σ_{nw} , σ_{gn}), respectivamente tensões atuantes nas interfaces gás-água, LNAPL-água e gás-LNAPL.
- 3) Os parâmetros que definem o fluxo dispersivo da espécie LNAPL nas fases água e gás (a_L^W , a_T^W , D_m^W , a_L^G , a_T^G , D_m^G), onde a_L = dispersividade longitudinal e a_T = dispersividade transversal, possuindo dimensão [L]; e D_m = coeficiente de difusão molecular do LNAPL na água ou gás, de dimensão [L^2/T].

- 4) Os parâmetros que definem a transferência de massa do LNAPL para a água e para o gás: ρ_n^{-W} e ρ_n^{-G} , respectivamente, os valores limites de solubilidade na água e no ar.
- 5) Os parâmetros que definem a transferência de massa do LNAPL dissolvido na água para o gás (H), conhecida como constante de Henry.
- 6) Os parâmetros que representam as taxas a que essas transferências ocorrem ($\beta_1^{WN}, \beta_1^{GN}, \beta_1^{GW}$), com dimensão [1/T] e seus parâmetros de ajuste (β_2, β_3).
- 7) Os parâmetros que definem a transferência do LNAPL para a matriz do solo (foc, Koc), respectivamente a fração da matéria orgânica do solo e o coeficiente de partição do LNAPL para o carbono, dado em [L³/M].
- 8) As propriedades do solo (η, k), respectivamente, a porosidade [-] e a permeabilidade intrínseca, grandeza escalar de dimensão [L²].

Incorporando todas as propriedades físicas e variáveis primárias descritas acima no balanço de massa para cada constituinte do fluxo, Pinder e Abriola (1986) apresentam a Equação 3.1, na qual o par (i, α) representa, genericamente, todas as espécies “ i ” na fase “ α ”. Essas espécies “ i ” são: w = água, n = LNAPL e g = gás; e as fases “ α ” são: W = água, N = LNAPL e G = gás. Os pares (w, W) e (n, W) descrevem a água e o LNAPL na fase água; os pares (n, N) e (n, G) descrevem o LNAPL nas fases LNAPL e gás; e o par (g, G) descreve a espécie gás na fase gás. Os cinco pares (i, α) estão, portanto, associados a cinco equações de balanço de massa:

$$\frac{\partial(\eta S_{\alpha} \rho_i^{\alpha})}{\partial t} + \vec{V} \bullet [\eta S_{\alpha} \rho_i^{\alpha} \vec{v}^{\alpha}] - \vec{V} \bullet \left[\eta S_{\alpha} \rho^{\alpha} \vec{D}^{\alpha} \bullet \vec{V} \frac{\rho_i^{\alpha}}{\rho^{\alpha}} \right] + \eta S_{\alpha} k_i^{\alpha} \rho_i^{\alpha} = \rho_i^{\alpha} Q^{\alpha} + \hat{p}_i^{\alpha}$$

Equação 3.1

Os parâmetros ainda não definidos nessa equação são:

S_{α} = Saturação da fase “ α ”;

ρ_i^{α} = Concentração da espécie “ i ” na fase “ α ”, com dimensão [M/L³];

\vec{v}^{α} = Velocidade média da fase “ α ”, um vetor [L/T];

\vec{D}^{α} = Coeficiente de dispersão da fase “ α ”, um tensor simétrico de 2ª ordem [L²/T];

k_i^{α} = Coeficiente de decaimento da espécie “ i ” na fase “ α ” [1/T];

Q^{α} = Fontes pontuais (+) ou sorvedouros (-) de massa da fase “ α ” [1/T]; e

\hat{p}_i^{α} = Fontes ou sorvedouros de massa da espécie “ i ” na fase “ α ”, devido à troca de massa entre fases (dissolução, volatilização, adsorção) [M/L³T].

Uma sexta equação de balanço de massa é necessária para descrever a massa da espécie LNAPL que é adsorvida no solo. A equação $E_{n/W}^S$, que calcula a transferência de massa do LNAPL da fase água para o solo, é escrita como:

$$E_{n/W}^S = \frac{\partial[(1 - \eta)\rho^S W_n^S]}{\partial t} + (1 - \eta)(\rho^S k_n^S w_n^S) \quad \text{Equação 3.2}$$

Os parâmetros envolvidos ainda não definidos são:

ρ^S = densidade do solo [M/L³];

w_n^S = fração de massa do LNAPL adsorvido sobre o sólido, dado por

$$w_n^S = K_d \rho_n^W; \text{ e}$$

K_d = coeficiente de distribuição do LNAPL no sólido, dado em [L³/M].

A equação geral para descrever o fluxo dos fluidos é definida pelo parâmetro \vec{v}^α onde “ α ” representa as três fases = W, N e G. Ela é escrita em termos da extensão da lei de Darcy para o fluxo multifásico:

$$\vec{v}^\alpha = -\frac{\vec{k} k_{r\alpha}}{\eta S_\alpha \mu^\alpha} \cdot (\vec{\nabla} P^\alpha - \gamma^\alpha \vec{\nabla} Z) \quad \text{Equação 3.3}$$

Onde os parâmetros envolvidos são:

P^α = pressão da fase “ α ”, com dimensão $[M/(LT^2)]$;

$\gamma^\alpha = \rho^\alpha g$ é o peso específico da fase “ α ”, com dimensão $[M/T^2]$;

g = aceleração da gravidade $[L/T^2]$;

\vec{k} = permeabilidade intrínseca $[L^2]$, considerada aqui como um escalar;

$k_{r\alpha}$ = permeabilidade relativa [-], sendo $0 \leq k_{r\alpha} \leq 1$.

Observe que na Equação 3.3 admite-se, implicitamente, a validade da equação de Nutting, o que, conforme relatado no Capítulo 2, pode conduzir a erros não admissíveis ao se tratar com solos argilosos ou com consideráveis frações de argila.

As relações funcionais que descrevem as trocas de massa para cada constituinte podem ser encontradas em detalhe em USEPA (1997). Também são encontradas definições e condições a serem satisfeitas pelas variáveis: volume do fluido e densidade e troca de massa, para assegurar a conservação de massa global do sistema, quando da solução matemática do fluxo dos fluidos em subsuperfície. Essas relações funcionais estão todas incorporadas na solução numérica apresentada por USEPA (1997) por meio de um *software* denominado NAPL Simulator, programa computacional de domínio público.

A seguir será apresentada uma descrição das constantes e propriedades físicas necessárias para resolver as equações de balanço de massa.

3.2 Propriedades do fluido

3.2.1 DENSIDADE, VISCOSIDADE DINÂMICA, VISCOSIDADE CINEMÁTICA E MOBILIDADE

A densidade dos fluidos (ρ , [M/L³]) reflete a ação da aceleração da gravidade (g , [L/T²]) e a viscosidade dinâmica (μ , [M/TL]), normalmente chamada de viscosidade, reflete a resistência que o fluido oferece ao esforço de cisalhamento ou arraste. A razão μ/ρ é denominada de viscosidade cinemática (ν , [L²/T]), e é obtida, dessa forma, pela junção dos dois parâmetros mencionados, sendo que seu efeito aparece no fluxo dos fluidos. Em outras palavras, durante o fluxo não há como separar matemática e fisicamente o efeito dessas duas propriedades. O inverso da viscosidade cinemática multiplicado pela gravidade ($\rho g/\mu$, [L/TL²]) tem dimensão de velocidade por unidade de área, e tem sido usado como um indicativo da mobilidade de um composto num determinado meio, tanto poroso quanto tubular. Assim, essa relação ($\rho g/\mu$ como μ/ρ , [T/L²]) tem sido chamada de coeficiente de mobilidade, e vem sendo utilizada para classificar os líquidos quanto à sua mobilidade, principalmente em meio saturado.

Observa-se que os componentes principais da gasolina (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno – BTEX) (ex.: $\rho/\mu_B = 1,35$; $\rho/\mu_X = 1,33$, enquanto $\rho/\mu_W = 0,99$) tanto quanto os hidrocarbonetos halogenados (ex: diclorobenzeno, $\rho/\mu_{DB} = 1,25$) possuem mobilidade maior que a água. Esses compostos alcançam o lençol freático mais rápido que a água em virtude de sua maior mobilidade (isso sem considerar a influência da interação solo/fluido discutida no Capítulo 2). Como os derivados de petróleo (BTEX) são menos densos que a água e apresentam baixa solubilidade, ao alcançarem o aquífero flutuarão sobre o lençol freático. No

entanto, os halogenados, por serem mais densos que a água e de baixa solubilidade, ao atingirem o aquífero continuarão seu movimento descendente até alcançarem um nível impermeável do perfil (rocha ou argila).

3.2.2 TENSÃO SUPERFICIAL E INTERFACIAL

No contato de um fluido com o seu vapor, a tensão que se estabelece na interface (σ , [M/T²]) é denominada tensão superficial, uma propriedade inerente do fluido. Fluidos com grandes valores de tensão superficial exercem maior força no processo de espalhamento do líquido no solo, resultando eventualmente em uma saturação residual mais elevada. Por exemplo, enquanto o valor da tensão superficial da água é $\sigma_w = 72,8$ dina/cm, a do benzeno é de $\sigma_B = 22,9$ dina/cm. Logo, comparativamente, a água se espalhará mais facilmente no meio poroso, e seu teor residual no solo será maior que o do benzeno.

Por outro lado, na interface de contato entre fluidos não miscíveis também se estabelecem tensões interfaciais (σ , [M/T²]). Essa tensão pode ser definida como a energia potencial associada às áreas de contato ou interfaces do tipo líquido-líquido ou líquido-sólido. Os fenômenos que envolvem a formação de interfaces pelo contato de dois líquidos imiscíveis são de grande relevância no entendimento dos sistemas multifásicos. Em termos de magnitude, a tensão interfacial entre líquidos é sempre menor do que a maior tensão superficial dos líquidos puros envolvidos.

3.2.3 ADSORÇÃO, ESPALHAMENTO DO LÍQUIDO SOBRE O SOLO, MOLHABILIDADE E ÂNGULO DE CONTATO

No Capítulo 2 foi feita uma extensa discussão concernente ao fenômeno de adsorção de líquidos junto às partículas sólidas. Um parâmetro importante na forma como o líquido se espalha no meio poroso, denominado na literatura como molhabilidade, está associado com a geometria do espalhamento do líquido nas interfaces. Como os fenômenos atuantes nas interfaces são as tensões superficiais (entre o líquido e seu vapor) e as tensões interfaciais (líquido-líquido, líquido-sólido), a molhabilidade está associada com o ângulo que se forma entre os vários vetores de tensão e a superfície sobre a qual o líquido se espalha. A molhabilidade resulta da combinação de todas essas forças e é fundamental para determinar a pressão de capilaridade do meio poroso sobre os líquidos.

Hillel (1980) tem a seguinte descrição para o ângulo de contato: se colocarmos uma gota de um líquido sobre uma superfície sólida, o líquido vai deslocar o gás que cobre a superfície sólida e se espalhará sobre a superfície até certo ponto. Nesse ponto, a extremidade da gota entra em repouso e a interface entre a gota e o gás faz um ângulo típico com a interface entre a gota e a superfície sólida. Segundo Hillel, se as forças de adesão entre o sólido e o líquido são maiores que as forças de coesão dentro do próprio líquido e as forças entre a superfície sólida e o gás, então o ângulo de contato sólido-líquido é agudo, e o líquido molha o sólido.

Essa tensão de adesão A_t , portanto, determina qual fluido molhará de forma preferencial à superfície sólida e é definida como:

$$A_t = \vec{\sigma}_{ns} - \vec{\sigma}_{ws} = \vec{\sigma}_{nw} \cos \theta_{nw} \quad \text{Equação 3.4}$$

Sendo: σ_{ns} a tensão interfacial entre o sólido e a fase não molhante; σ_{ws} a tensão interfacial entre o sólido e a fase molhante; e σ_{nw} a tensão interfacial entre os fluidos. Uma tensão de adesão positiva indica que a fase aquosa molhará de forma preferencial a superfície sólida. Uma tensão de adesão igual a zero indica que ambas as fases possuem igual afinidade pela superfície sólida. Portanto, a magnitude da tensão de adesão determina a capacidade que a fase tem de se espalhar sobre uma superfície sólida. Quando o valor da tensão de adesão é elevado, o ângulo de contato tende a zero e a fase aquosa irá se espalhar procurando cobrir toda a superfície. Por outro lado, se o ângulo de contato for elevado, uma fonte de energia externa será necessária para que a fase aquosa se espraie sobre a superfície sólida.

Um ângulo de contato tendendo a zero é facilmente visto ao se colocar uma gota de água sobre uma lâmina de vidro limpo, pois a água se espalhará sobre o vidro na forma de uma camada muito fina. O inverso se verificará ao se colocar uma gota de água sobre uma lâmina de *teflon*. Devido à baixa afinidade superficial do *teflon* pela água, esta se conformará a uma bolha, cujo ângulo de contato com a superfície sólida do *teflon* é maior que noventa graus. Nesse caso, diz-se que a água não molha preferencialmente o *teflon*. Assim, pode-se dizer que a tendência de um fluido deslocar outro fluido numa superfície sólida é determinada pela molhabilidade relativa dos fluidos para com a superfície sólida.

3.2.4 PRESSÃO CAPILAR E LEI DE YOUNG-LAPLACE

Os parâmetros descritos anteriormente, tensão superficial ou interfacial e o ângulo de contato, participam do fenômeno da capilaridade, que é a tensão operante sobre um fluido quando penetra nos espaços capilares de um meio poroso não saturado.

Em um tubo capilar cilíndrico, representando os espaços capilares do meio poroso, a água, como um líquido molhante, forma um ângulo de contato com as paredes do tubo, gerando, em consequência, um menisco com uma determinada curvatura. Quanto menor o diâmetro do tubo, maior será a curvatura do menisco, e consequentemente o raio de curvatura deste é menor. Em um copo de água, o raio de curvatura é infinito e a superfície é plana, ou seja, se o tubo não é capilar não se forma menisco. Havendo um menisco no capilar, fica estabelecida uma diferença de pressão entre as fases em contato na interface. Essa diferença de pressão, denominada de pressão capilar, tem a seguinte relação funcional definida pela equação de Young-Laplace (ADAMSON, 1982).

$$P_c = \frac{2\vec{\sigma}_{nw} \cos \theta_{nw}}{r} \quad \text{Equação 3.5}$$

Essa equação indica que a pressão capilar que se estabelece no meio poroso quando a fase molhante (**w**) desloca a não molhante (**n**) é proporcional ao produto da tensão interfacial entre os fluidos (σ_{nw}) pelo ângulo de contato da interface entre os fluidos e a superfície sólida ($\cos \theta_{nw}$), e inversamente proporcional ao raio do tubo (assumindo capilares cilíndricos). Ou seja, quanto menor o diâmetro do capilar (solos mais finos, argilosos) maior é a pressão capilar. Portanto, para qualquer fluido a retenção do líquido no meio poroso é maior nos solos argilosos.

3.2.5 ADSORÇÃO, CONSTANTE DIELÉTRICA E POLARIDADE DOS LÍQUIDOS

No Capítulo 2, a discussão concernente à adsorção de líquidos nas partículas sólidas enfatiza o impacto da polaridade dos líquidos como fundamental nesse fenômeno. À medida que aumenta a superfície específica do solo, seja pela presença de um maior percentual da fração argilosa ou pela presença de argilominerais com elevada atividade ou capacidade de troca catiônica, maior será a adsorção de líquidos polares na superfície carregada eletricamente desses argilominerais. A medida da polaridade dos líquidos é expressa pela sua constante dielétrica, ao passo que quanto maior a constante dielétrica, maior a polaridade do líquido e maior a adsorção que ele sofrerá na superfície dos argilominerais. Dessa forma, a adsorção desempenha um papel fundamental na retenção de líquidos (principalmente a água) em solos com presença significativa de argila em sua composição granulométrica.

Com relação aos valores da constante dielétrica dos líquidos e a consequente intensidade desse parâmetro físico no processo de adsorção, tem-se que os componentes principais da gasolina (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno – BTEX) possuem constante dielétrica muito menor que a da água (ex.: $\epsilon_B = 2,384$; $\epsilon_X = 2,47$, enquanto $\epsilon_w = 80,4$), bem como os hidrocarbonetos halogenados (ex: diclorobenzeno, $\epsilon_{DB} = 5,04$; tetracloreto de carbono, $\epsilon_{TC} = 2,38$); enquanto os compostos com radicais (OH) possuem valores intermediários para a constante dielétrica (ex.: etanol, $\epsilon_E = 24,3$; metanol, $\epsilon_M = 32,63$), indicando que a sequência de retenção dos líquidos em matriz argilosa é água>>álcoois>>hidrocarbonetos de petróleo e hidrocarbonetos halogenados.

3.3 Relações permeabilidade, saturação e sucção matricial k - S - P

Devido às diversas fases envolvidas (solo, ar e líquidos), os mecanismos de fluxo e transporte na zona não saturada envolvem as pressões capilares e a adsorção como formas de retenção de líquidos pelo solo. É importante observar que tanto a capilaridade quanto a adsorção diminuem a energia livre do líquido, de forma que quanto mais seco o solo, menor será o potencial energético do líquido em seu interior. Isso explica porque ao colocarmos um torrão de solo seco em contato com a água livre ela passa a migrar para o seu interior, contra o potencial gravitacional. Nesse caso, a diferença de energia causada pelos fenômenos de capilaridade e adsorção acaba por gerar elevados gradientes hidráulicos, succionando a água para o interior do solo. O resultado conjunto das ações dos fenômenos capilares e de adsorção é frequentemente denominado de sucção matricial, representado usualmente na literatura pelo símbolo grego (Ψ). Como a energia do líquido no interior do solo diminui à medida que o solo seca, os seus valores de pressão são inferiores à pressão atmosférica. Por uma questão de comodidade, a sucção matricial é definida como a diferença de pressão entre a fase não molhante e a fase molhante, ficando-se sempre com valores positivos de Ψ .

Pode-se dizer que, diante do exposto, a energia da água intersticial (ou de outro líquido ou conjunto de líquidos imiscíveis) em solos não saturados é uma função de seu próprio conteúdo no solo. Assim, para a solução da equação de fluxo é necessário determinar as relações funcionais, ou matemáticas, da sucção matricial (Ψ) com a permeabilidade $k(\Psi)$ e com a saturação $S(\Psi)$, genericamente denominadas relações k - S - P . Devido a não linearidade dessas relações funcionais, as mesmas

atribuem ao fluxo no meio poroso não saturado um comportamento matemático altamente não linear.

Essas relações $k-S-P$ são de extrema importância na migração do LNAPL em solo não saturado e são funções de propriedades do solo (porosidade, distribuição do tamanho dos grãos, densidade) e do fluido (densidade, viscosidade e tensões superficiais e interfaciais). Embora as relações $k-S-P$ sejam de extrema importância e necessidade, faltam dados experimentais na literatura referentes a essas funções hidráulicas devido à grande dificuldade experimental para medi-las num sistema trifásico tal como LNAPL-gás-água.

Assim, a modelagem do fluxo trifásico em subsuperfície tem utilizado métodos de grande importância prática que transformam as relações $k-S-P$ estabelecidas para sistemas bifásicos (de maior facilidade experimental) para representar um sistema trifásico (maior dificuldade experimental), conforme metodologias sugeridas por Leverett (1941) e Parker *et al.* (1987). Kechavarzi *et al.* (2005) mostram alguns desses procedimentos de transformação (escalonamento) e comparam dados experimentais com os dados estimados por um desses procedimentos. Os parâmetros envolvidos nessas relações $k-S-P$ são apresentados a seguir.

3.3.1 SATURAÇÃO (S)

Em condições de não saturação como, por exemplo, para um sistema bifásico água-ar, a porosidade total η é definida como a soma dos conteúdos volumétricos da água e do ar (Equação 3.6), sendo que o conteúdo volumétrico de cada fluido no solo é dado pela razão entre o volume do fluido e o volume total da amostra de solo.

$$\eta = \theta_{v,w} + \theta_{v,a} \quad \text{Equação 3.6}$$

A saturação (S) é outra forma de expressar a relação entre o conteúdo volumétrico de uma espécie “ i ” nos poros de um solo e a porosidade do meio. A saturação é dada pela fração ocupada por essa fase, dada pela razão abaixo:

$$S_i = \frac{\theta_{v,i}}{\eta} \quad \text{Equação 3.7}$$

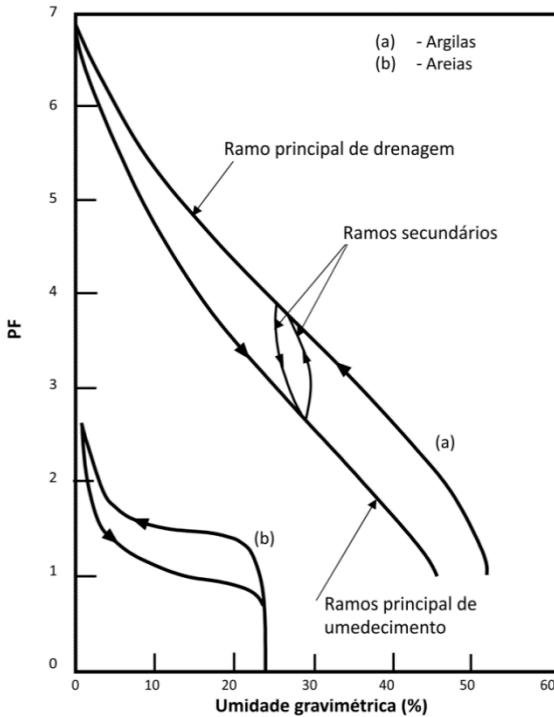
A soma das saturações de todas as fases de um sistema trifásico LNAPL-gás-água presente no solo deve ser igual a 1 (100%), segundo a relação abaixo:

$$S_w + S_g + S_n = 1 \quad \text{Equação 3.8}$$

3.3.2 CURVA CARACTERÍSTICA DO SOLO (S - P)

Cada tipo de solo (de areia à argila) apresenta uma curva de retenção distinta (Figura 3.2). Nessa figura, a sucção matricial está representada no eixo das ordenadas conforme resultado do logaritmo da carga hidráulica em cm (PF), e o conteúdo de água está representado no eixo das abcissas, conforme resultado da umidade gravimétrica. Essa é uma representação bastante utilizada em trabalhos relacionados com a física dos solos.

Figura 3.2 – Curvas de retenção típicas para solos arenosos e argilosos



Fonte: Pousada Presa (1982).

Os solos grossos, como as areias, por possuírem predominantemente macroporos e baixa superfície específica, têm quase a totalidade do líquido intersticial removido mesmo em baixas sucções; enquanto os solos argilosos necessitam de elevadas sucções para a remoção do líquido de seus poros.

Muitos métodos experimentais têm sido reportados na literatura para a medida da relação P-S para sistemas bifásicos em meios porosos.² As técnicas mais comuns em laboratório, realizando ensaios em amostras indeformadas, são: placas de pressão, técnicas de translação de eixos e uso do papel-filtro.³ Outras técnicas menos convencionais têm sido utilizadas como a teoria dos fractais,⁴ ensaios de tomografia computadorizada para imagens 3D,⁵ e a técnica de vaporização, uma combinação de tensiometria e métodos gravimétricos, utilizada por Oliveira (1995) em solos arenosos, com resultados similares aos obtidos com uma *Tempe Cell*. Também podem ser utilizados ensaios de campo como, por exemplo, utilizando tensiômetros para a quantificação da sucção, e o equipamento de TDR (Time Domain Reflectometry) com a técnica de reflectometria no domínio do tempo para determinar a saturação.⁶

Conforme se pode observar na Figura 3.2, a curva característica não é única, variando os seus resultados a depender do procedimento seguido para a sua determinação (secagem, umedecimento ou misto). A dependência da sucção com a saturação do solo é denominada de histerese da curva característica. A histerese depende da história de saturação (drenagem/umedecimento), sendo que para um dado valor de sucção matricial existirão dois valores limites de saturação, o maior valor correspondendo ao processo de drenagem e o menor ao processo de umedecimento (HORNBERGER *et al.*, 1998). Vários valores intermediários de saturação para uma mesma sucção poderão existir, a depender da

² Cf. Brooks e Corey (1964), Scheidegger (1974), Su e Brooks (1980), Lenhard e Parker (1988), Busby *et al.* (1995) e Oostrom *et al.* (2003).

³ Cf. Mahler e Oliveira (1998), Feuerharmel *et al.* (2004) e Oliveira e Marinho (2004).

⁴ Cf. Bacchi *et al.* (1996) e Soto e Vilar (2004).

⁵ Cf. Delerue e Perrier (2002).

⁶ Cf. Conciani *et al.* (1996).

trajetória de drenagem/umedecimento seguida, o que é ilustrado na Figura 3.2, simplificada pelos ramos secundários apresentados.

O fenômeno da histerese é explicado por meio de diferentes causas, tais como a geometria não uniforme dos poros intercomunicados por pequenas passagens, o efeito do ângulo de contato, que varia em função da trajetória seguida, a ocorrência de bolhas de ar aprisionadas, que influencia a trajetória de umedecimento, e as variações de volume sofridas pelo solo por expansão e retração (POUSADA PRESA, 1982).

Embora o fenômeno de histerese da curva de sucção esteja presente em praticamente todo o evento de fluxo em meio não saturado, em geral, quando se modela matematicamente um processo de fluxo multifásico, como no derramamento de um LNAPL, escolhe-se, adequadamente, a curva de sucção que irá modelar o fluxo de cada fase. Existem na literatura diversos modelos matemáticos para representar a relação entre a sucção e a saturação ou o conteúdo volumétrico do fluido. Os dois mais utilizados são os de Brooks e Corey (1964) e o de van Genuchten (1980).

Brooks e Corey (1964) normalizam os conteúdos de unidades volumétricas do líquido molhante (θ_w) ou saturações (S_w) em termos da saturação efetiva (Θ) e os correlaciona com a sucção matricial (Ψ). A saturação efetiva é dada por:

$$\Theta = \frac{\theta_w - \theta_{rw}}{\eta - \theta_{rw}} = \frac{S_w - S_{rw}}{1 - S_{rw}} \quad \Theta = 1, \text{ para } \Psi \leq \Psi_b \quad \text{Equação 3.9}$$

$$\Theta = \left(\frac{\Psi_b}{\Psi} \right)^2, \text{ para } \Psi > \Psi_b \quad \text{Equação 3.10}$$

Onde θ_{r_w} é umidade volumétrica residual; S_{r_w} a saturação residual; Ψ_b a pressão de entrada de ar; e λ é chamado de índice de distribuição dos tamanhos dos poros, ou tamanho dos grãos.

Os parâmetros θ_{r_w} e S_{r_w} representam o conteúdo do fluido molhante comprometido química ou fisicamente por forças de adsorção, e que não é removido mesmo submetido à alta carga de sucção. A pressão de entrada de ar está associada ao tamanho dos maiores poros: aqueles que primeiro drenam quando se aplica uma sucção. Logo, esse parâmetro é menor para areia do que para argila em função dos maiores poros em solos arenosos. Por sua vez, o parâmetro λ caracteriza a faixa de tamanhos de poros dentro do solo. Um maior valor de λ corresponde a uma estreita faixa de tamanhos de poros (areia de granulometria uniforme, como as areias de dunas, por exemplo) e um valor pequeno corresponde a uma ampla faixa de tamanhos de poros (FREEZE; CHERRY, 1979).

O modelo de van Genuchten (1980) para a saturação efetiva como função da sucção é dado pela equação abaixo:

$$\Theta = \left(\frac{1}{1 + (\alpha \Psi)^N} \right)^M \quad \text{Equação 3.11}$$

Os parâmetros de ajuste matemático nesse modelo são α , N e M . Segundo Mualem (1976), N e M são correspondentes por meio da relação $M = 1 - 1/N$. Como o modelo de van Genuchten resulta em uma curva característica contínua para valores de $\Psi > 0$, ele tem sido preferido para a utilização em modelos numéricos. Entretanto, para altos valores de carga de sucção, os dois modelos acima se tornam idênticos se $\lambda = N - 1$ e $\Psi_b = 1/\alpha$.

Para estimar as pressões de entrada de ar dos sistemas LNAPL-gás (Ψ_{bng}) e LNAPL-água (Ψ_{bnw}) em solos arenosos ou pouco reativos (pouca ou nenhuma argila), Leverett (1941) e, posteriormente, Schiegg (1984) propuseram uma técnica de normalização ou escalonamento da curva de sucção do sistema água/ar, aqui chamado de gás/água, a partir do modelo de Brooks e Corey (1964). Para isso, utilizaram a razão da Equação 3.5 (da capilaridade) aplicada para cada fase envolvida, sabendo-se que, em se tratando do mesmo solo, o índice de distribuição dos tamanhos dos poros (λ) é similar para os dois. Isso então resulta na razão das tensões interfaciais e densidades dos fluidos envolvidos, LNAPL-gás-água, da seguinte forma:

$$\frac{\Psi_{bng}}{\Psi_{bgw}} = \frac{\rho_w}{\rho_n} \frac{\sigma_{ng}}{\sigma_{gw}} \quad \text{Equação 3.12}$$

$$\frac{\Psi_{bnw}}{\Psi_{bgw}} = \frac{\rho_w}{\Delta\rho_{nw}} \frac{\sigma_{nw}}{\sigma_{gw}} \quad \text{Equação 3.13}$$

Sendo que ρ_w é a densidade da água; ρ_n é a densidade do LNAPL; e $\Delta\rho_{nw}$ é a diferença entre as densidades do LNAPL e da água. As tensões interfaciais gás/água, LNAPL/gás e LNAPL-água são, respectivamente, σ_{gw} , σ_{ng} e σ_{nw} . Com isso é possível estimar a sucção efetiva na frente de saturação do LNAPL num sistema LNAPL-água, dada pela Equação 3.14:

$$\Psi_{nw} = \Psi_{bnw} \left(\frac{S_n + S_w - S_{wr}}{1 - S_{wr}} \right)^{-1/\lambda} \quad \text{Equação 3.14}$$

Também Parker *et al.* (1987) propuseram uma forma matemática generalizada da equação de van Genuchten (1980) para descrever a curva característica para qualquer sistema bifásico dada por:

$$\bar{S}_j^{ij} = \left(\frac{S_j^{ij} - S_{wr}}{1 - S_{wr}} \right) = \left[1 + (\alpha_{ij} \Psi_{ij})^N \right]^{-M}, \Psi_{ij} > 0$$

$$\bar{S}_j^{ij} = 1, \Psi_{ij} \leq 0 \quad \text{Equação 3.15}$$

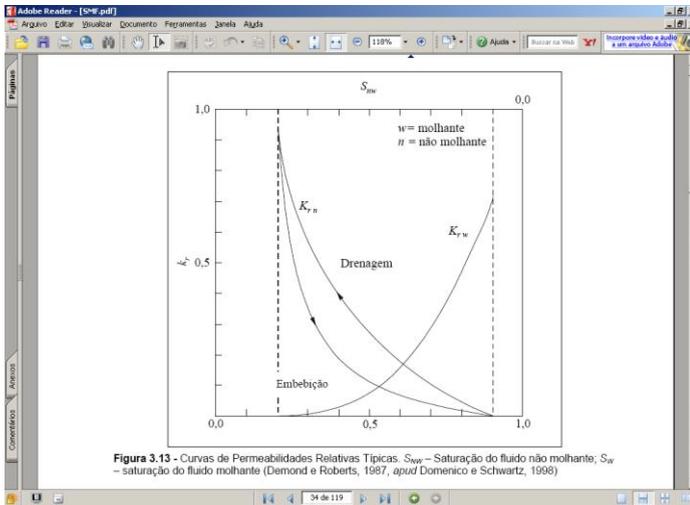
Onde os índices i e j representam as duas fases fluidas presentes no meio. Muitas outras formulações para a curva característica ou de capilaridade como função da saturação estão apresentadas na vasta literatura sobre o fluxo dos fluidos em meio poroso.

Mais uma vez é importante destacar que não está sendo levada em conta nas equações acima a influência das diferentes interações solo/fluido, no aspecto da maior adsorção dos fluidos de forte polaridade pela fração argilosa do solo em comparação com a menor adsorção dos fluidos apolares ou de baixa polaridade. Dessa forma, esses escalonamentos devem ter a sua validade limitada a solos grossos com baixa predominância de argila ou matéria orgânica.

3.3.3 COEFICIENTE DE PERMEABILIDADE RELATIVA ($k-S$)

Quando se trata de sistemas multifásicos, a permeabilidade relativa é o parâmetro mais utilizado para descrever o fluxo simultâneo dos fluidos presentes no meio poroso. A curva de permeabilidade relativa agrega todos os efeitos da interação fluido-meio poroso: a composição da geometria do poro; as características de molhabilidade do sistema; a distribuição do fluido; o grau de saturação; o processo de saturação dos fluidos; e a velocidade de fluxo das fases presentes que, por sua vez, incorpora o efeito dos parâmetros viscosidade, massa específica, tensão interfacial dos fluidos e constante dielétrica. A Figura 3.3 mostra curvas típicas de permeabilidades relativas em função da saturação para os fluidos molhante (água) e não molhante.

Figura 3.3 – Curvas de permeabilidades relativas típicas. S_{nw} – Saturação do fluido não molhante; S_w – saturação do fluido molhante



Fonte: Ferreira (2003).

Na Figura 3.3 observa-se a dependência da permeabilidade relativa de cada fluido com o grau de saturação. Por exemplo, a permeabilidade relativa do fluido molhante torna-se zero em $S_w = 0,2$, e a permeabilidade relativa do fluido não molhante torna-se zero em $S_{nw} = 0,1$. Esses valores de saturação são denominados de saturação residual para o fluido não molhante e saturação irreduzível para o fluido molhante e têm significado similar aos valores de umidade residual das Equações 3.9 a 3.11.

A literatura apresenta um número limitado de dados experimentais para permeabilidade relativa trifásica devido às dificuldades experimentais que persistem até o presente. Segundo Robinson e Slattery (1994), a análise dos dados de permeabilidade relativa trifásica de vários autores mostrou que, em sua maioria, são imprecisos. Por consequência, frequentemente são utilizados métodos de estimativa para a relação $k-S$ com base em dados da relação $S-P$ medidos experimentalmente. Isso decorre do fato da maior facilidade para obtenção de dados para esse último caso. A literatura apresenta muitos exemplos desse procedimento para estimar a permeabilidade relativa por meio de parâmetros do solo, incluindo a curva de retenção.⁷ Os modelos de Burdine e de Brooks e Corey resultam nas seguintes equações de permeabilidade relativa para água (K_{rw}) e LNAPL (K_{rn}):

$$K_{rw} = \left(\frac{S_w - S_{rw}}{1 - S_{wr}} \right)^\epsilon \quad \text{Equação 3.16}$$

⁷ Cf. Burdine (1953), Wylie e Gardner (1958), Brooks e Corey (1964), Stone (1973) e Moulu *et al.* (1998).

$$K_{rn} = \left(\frac{S_n - S_{rn}}{1 - S_{rn}} \right)^2 \left[\left(\frac{S_n + S_w - S_{wr}}{1 - S_{wr}} \right)^{\varepsilon-2} - \left(\frac{S_w - S_{wr}}{1 - S_{wr}} \right)^{\varepsilon-2} \right], S_n > S_{rn}$$

Equação 3.17

$$K_{rn} = 0, S_n < S_{rn}$$

Equação 3.18

$$\varepsilon = \frac{2 + 3\lambda}{\lambda}$$

Equação 3.19

Por meio da definição da permeabilidade relativa é possível estimar a saturação mínima ou residual de ar (S_{ar}) presente na zona não saturada, um parâmetro importante na modelagem, pois limita a permeabilidade efetiva máxima da fase LNAPL:

$$S_{ar} = 1 - S_{rw} - (1 - S_{rw}) \cdot (K_{rw})^{1/\varepsilon}$$

Equação 3.20

3.4 Modelos simplificados para o fluxo do LNAPL na zona não saturada

Os modelos matemáticos consistem em importantes ferramentas no prognóstico do transporte de contaminantes na região não saturada do solo e têm auxiliado na tomada de decisão quanto às alternativas de controle e remediação. Esses modelos, em condições simplificadas do

fluxo multifásico na zona não saturada, podem até ser substituídos por uma equação analítica ou semianalítica.

Oliveira (1995) testou, em laboratório, vários modelos analíticos para simular o fluxo de líquidos orgânicos em coluna de areia. Em seu trabalho, verificou que os modelos de Green e Ampt (1911), Equação 3.21, e o de Philip (1969), Equação 3.22, foram adequados para modelar o fluxo unifásico e unidimensional dos vários líquidos orgânicos testados:

$$I(t) = K_1 t + a \ln \left(1 + \frac{I(t)}{a} \right), \text{ sendo: } a = [\theta_1 - \theta_0][h_p - h_{op}]$$

Equação 3.21

$$I(t) = S t^{1/2} + A t, \text{ sendo: } A = \frac{2}{3} K_1; S^2 = 2K_1[\theta_1 - \theta_0][h_p - h_{op}]$$

Equação 3.22

Nessas equações, o parâmetro $I(t)$ representa a infiltração do fluido na zona não saturada, com dimensão [L]; K_1 , a condutividade hidráulica do fluido na condição final de maior saturação, [L/T]; θ_0 e θ_1 , os teores do líquido nas condições do fluxo, inicial e final [L³/L³]; h_p e h_{op} , respectivamente, a pressão hidrostática do fluido na superfície do solo e a capilaridade operante na frente úmida que se aprofunda no perfil do solo [L]. Mais recentemente, o trabalho de doutorado de Sousa (2012) demonstrou que o modelo de Philip (1969) para o fluxo unidimensional pode até ser aplicado para prever a componente vertical do fluxo bidimensional de um LNAPL se a condutividade hidráulica utilizada na equação for o valor modelado para a condutividade hidráulica insaturada. Em outras palavras, embora essas equações tenham sido deduzidas para

fluxo unifásico, elas se adaptam ao fluxo bifásico se forem introduzidas modificações nas propriedades de transporte, ou seja, a capilaridade vai depender da tensão interfacial líquido-líquido, e a condutividade hidráulica vai depender da permeabilidade relativa do sistema bifásico. Por outro lado, esses modelos se adaptam facilmente para um cálculo semi-analítico, quando as condições do fluxo se alteram dentro do perfil como, por exemplo, se o solo tem camadas com diferentes valores de condutividade hidráulica ou se a pressão hidrostática na superfície varia com o tempo, em situação de vazamento.

Este capítulo descreveu, em linhas gerais, a teoria mais usual relativa ao fluxo multifásico de hidrocarbonetos de petróleo na zona não saturada dos solos, sem pretender esgotar o assunto, dado que essa é uma área do conhecimento em contínuo desenvolvimento.

Capítulo 4

Métodos de caracterização do solo das bacias de contenção

José Carlos Silveira de Oliveira

Carlos José de Amorim Júnior

Marcio Roberto Schneider

Admir José Giachini

Henry Xavier Corseuil

Algumas propriedades do solo são essenciais para a avaliação da eficiência de impermeabilização de bacias de contenção, bem como para a modelagem do fluxo e transporte de líquidos na zona não saturada. Este capítulo aborda procedimentos de coleta de amostras de solo e metodologias para a determinação destas principais propriedades do solo.

4.1 Procedimento de coleta de amostras indeformadas

As amostras de solos indeformadas são frequentemente utilizadas para a caracterização do solo quanto à massa específica aparente, porosidade total e coeficiente de permeabilidade em ensaios com permeâmetros. Essas amostras devem ser coletadas de modo a preservar as características que se verificam *in situ*. Para se obter uma amostra indeformada do solo

é preciso adaptar a coleta às condições do solo, à profundidade de nível d'água e à consistência do solo. Também é recomendável a coleta de amostras indeformadas de solo para ensaios, em laboratório, da permeabilidade aos combustíveis, já que se deve evitar a contaminação da área de interesse.

4.1.1 MÉTODO CONVENCIONAL DE COLETA DE AMOSTRAS INDEFORMADAS

Os principais métodos de coleta de amostras indeformadas são a amostragem em blocos e a amostragem tubular para solos de baixa consistência, descritas nas Normas DNER-PRO 002/94 e NBR 9820:1997, respectivamente. A metodologia do DNER, comparado a outros processos de coleta, possui poucas perturbações desde que o acesso na escavação seja fácil. Além da limitação a profundidades menores, o método limita-se ao aparecimento do nível d'água e à instabilidade das paredes de escavação. Caso exista uma ou mais dessas limitações, orienta-se utilizar outros métodos, como o apresentado pela NBR 9820:1997 ou adaptações deste, de forma a melhorar a eficiência do processo de coleta e a qualidade da amostra.

A Norma DNER-PRO 002/94 estabelece que a amostragem seja realizada por meio da extração de um bloco escavando-se cuidadosamente em todo seu contorno até que se obtenha um cubo com 30 cm de aresta, ficando este ligado à camada na qual se extrai a amostra apenas pela face inferior (Figura 4.1-A). Caso o bloco não se desagregue com facilidade, ele deve ser cortado em sua base e removido. Quando o bloco é facilmente removível, a sua retirada no local é feita após se colocar a proteção de parafina que dá forma ao bloco. Essa proteção é feita com uma caixa de madeira de forma cúbica com 35 cm de aresta (Figura 4.1-B), sendo o vazio entre a amostra e a madeira completado com parafina

líquida, inclusive na parte superior (Figura 4.1-C e D). Espera-se secar a parafina e fecha-se a caixa com a tampa (Figura 4.1-D). Corta-se a face que ainda mantém ligação com a camada da qual se retira a amostra e vira-se cuidadosamente a caixa. Faz-se então a proteção com parafina da face ainda desprotegida e fecha-se a caixa de madeira. É essencial o máximo de cuidado no momento da moldagem do bloco, principalmente se a amostra tem risco iminente de desagregação ou possua agregados muito vultosos como pedras, usando-se a ferramenta que seja mais adequada para cada caso. De acordo com a NBR 9820:1997, o procedimento utiliza amostradores tubulares metálicos, os quais são cravados no solo para retirada da amostra indeformada. Após a retirada, a amostra deve ser lacrada com parafina ou mistura de parafina e cera microcristalina. Em ambas as metodologias, após a coleta, as amostras precisam ser identificadas, incluindo numeração, profundidade, dimensões, características e condições gerais da amostra, data da amostragem e demais dados relevantes da coleta.

Figura 4.1 – Obtenção de amostras indeformadas do solo



A) Escavação da trincheira; B) Colocação da caixa de madeira; C) Processo de proteção do bloco com parafina; D) Corte da face inferior do bloco.

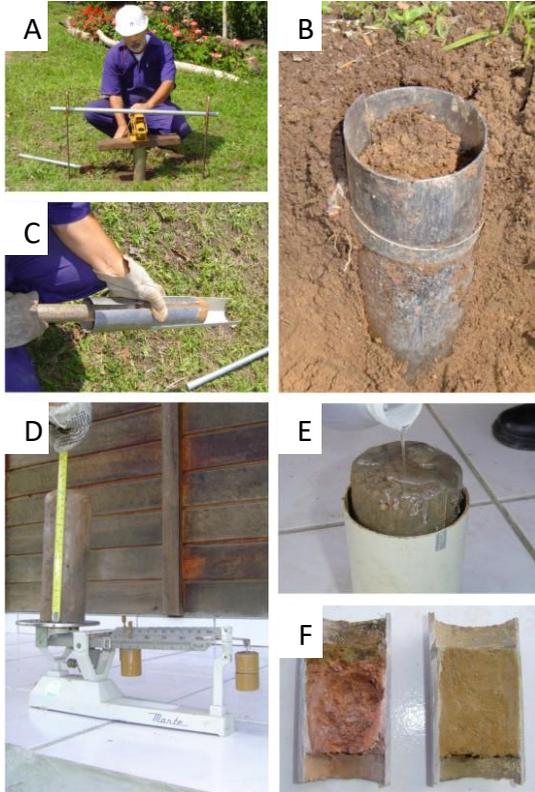
Fonte: elaborada pelos autores.

4.1.2 MÉTODO ALTERNATIVO DE COLETA DE AMOSTRAS INDEFORMADAS

O procedimento de coleta de amostras indeformadas de solo, descrito a seguir como “coleta a frio”, foi desenvolvido pelo Núcleo Ressacada de Pesquisas em Meio Ambiente (REMA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). O sistema de coleta de amostra indeformada, adaptado da NBR 9820:1997, é constituído de um amostrador cilíndrico de aço inox, de diâmetro e comprimento iguais a 7,4 cm e 20 cm, respectivamente, com uma abertura central e abraçadeiras do mesmo material, posicionadas nas extremidades. Um macaco mecânico e uma estrutura de hastes metálicas que dão estabilidade ao macaco (Figura 4.2-A). No momento da coleta, a camada superficial de solo da bacia de contenção deve ser removida e o amostrador posicionado a 15 cm de profundidade abaixo da superfície do solo. Então, o macaco mecânico deve ser colocado entre o amostrador e as hastes metálicas. Como as hastes estão fixas no solo, em resposta ao acionamento contínuo do macaco o amostrador penetra suavemente no solo, preenchendo seu interior com a amostra. Enquanto esse processo é realizado, ao redor da região em que o amostrador está inserido, amostras deformadas de solo podem ser coletadas para outras análises como granulometria, umidade higroscópica, raios X, entre outras (Figura 4.2-B). Após o preenchimento total do cilindro com solo, o amostrador deve ser retirado do solo, as abraçadeiras desarticuladas e a amostra retirada de dentro do cilindro (Figura 4.2-C). As extremidades da amostra devem ser cortadas e, em seguida, deve ser realizada a medição da altura e da massa da amostra de solo coletada (Figura 4.2-D). Com a amostra ainda sobre a balança, e seguida da pesagem, a mesma é envolta por um copo plástico de formato semelhante ao da amostra, untado previamente com vaselina para facilitar sua posterior retirada. Removendo-se o copo com a amostra de solo da balança, os espaços existentes entre o copo e a amostra são preenchidos com resina, formando o corpo da célula do permeâmetro (Figura 4.2-E).

Assim que a resina estiver seca, a amostra estará pronta para ser submetida ao ensaio de permeabilidade.

Figura 4.2 – Procedimento de coleta de amostra indeformada de solo



A) Sistema de coleta com macaco mecânico sobre o amostrador, apoiado em hastas metálicas; B) Amostrador preenchido de solo e região; C) Retirada da amostra do amostrador com um pistão; D) Determinação da altura e massa da amostra coletada; E) Derramamento da resina sobre a amostra de solo; F) Detalhe da transparência da resina e da completa aderência da parede da amostra à resina.

Fonte: elaborada pelos autores.

A metodologia descrita é denominada “coleta a frio”, pois, ao contrário dos procedimentos do Departamento Nacional de Estradas de Rodagem (DNER) e da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), dispensa o aquecimento da parafina como material isolante. A utilização de parafina exige aquecimento, o que não é permitido em áreas classificadas (com risco de explosividade), como em áreas de armazenamento de produtos inflamáveis, de forma a evitar riscos de acidentes. Outras vantagens da metodologia são: (i) a resina é suficientemente capaz de manter fixa a parede da amostra e é diretamente utilizada como o corpo da célula do permeâmetro durante as análises de permeabilidade. Isso evita a expansividade dos argilominerais presentes na amostra pela adição de água durante o preenchimento dos vazios entre as paredes da amostra e da célula, evitando o efeito parede, (ii) por ser transparente, a resina facilita a visualização da percolação do líquido através da amostra de solo (Figura 4.2-F).

4.2 Conteúdo de água do solo

O teor de umidade (h) de um solo é a relação percentual entre o peso da água (P_w) contido em certo volume de solo e o peso da parte sólida (P_s) existente nesse mesmo volume. Apesar de expresso em percentual, não há limite superior no valor para este índice. Os valores típicos de teor de umidade variam entre 10 e 40%, sendo que em solos argilosos o teor pode atingir valores maiores que 100%.

O método gravimétrico é um dos mais utilizados na determinação do teor de umidade do solo. Consiste na retirada de uma amostra do solo tomando o cuidado para que não ocorra perda de água por evaporação. Determina-se o peso da amostra por meio de pesagens do solo úmido (P_t).

Após a secagem completa do solo, determina-se o peso da amostra seca (P_s). Determina-se o conteúdo de água do solo (P_w) pela diferença entre os pesos da amostra úmida e seca. Com isso, o teor de umidade é calculado pela equação:

$$h = 100 \cdot \frac{P_w}{P_s} [\%] \quad \text{Equação 4.1}$$

A maneira de efetuar a secagem da amostra é a principal distinção entre os processos para a determinação da umidade baseados nesse método. Os processos mais usuais de secagem são:

- *Estufa*: em laboratório, o processo da estufa deverá ter preferência sobre qualquer outro, pois permite melhor controle da temperatura com amostras de solos orgânicos e outros materiais sensíveis a altas temperaturas. A norma ABNT NBR 6458: 1988 descreve esse ensaio.
- *Frigideira*: também chamado de fogareiro, pois a fonte de calor utilizada para a secagem da amostra pode ser um bico de gás ou um fogareiro. É um processo expedito para campo, semelhante ao de estufa, no entanto limitado devido à falta de controle da temperatura.
- *Álcool Etílico*: procedimento usado tanto em campo quanto em laboratório, utiliza a queima do álcool etílico para a remoção da umidade do solo. Também é limitado pela falta de controle da temperatura. Este ensaio é padronizado pela norma DNER-ME 088/94.

- *Speedy*: o teor de umidade é medido indiretamente por meio da pressão de gás acetileno gerado pela reação da água do solo com carbureto de cálcio. A norma DNER-ME 052/94 padroniza esse ensaio.

O conteúdo volumétrico de água do solo (θ) é o volume de água (V_w) presente em um dado volume de solo (V_t). Um método indireto de calcular o conteúdo volumétrico de água do solo é dado pela relação entre o teor de umidade do solo (h) e o peso específico aparente seco do solo (γ_d), dado pela equação:

$$\theta = h \cdot \gamma_d \quad \text{Equação 4.2}$$

Existem outros métodos para a determinação do conteúdo volumétrico de água no solo, os quais não requerem a retirada de amostras e os ensaios são realizados em campo, tais como:

- *Time Domain Reflectometry (TDR)*: a reflectometria de microondas mede o tempo que um pulso eletromagnético leva para se propagar através de duas barras paralelas inseridas no solo e o grau de dissipação quando este pulso colide com o solo. O tempo transcorrido entre a emissão do pulso e a sua recepção é proporcional à constante dielétrica do meio. Como há uma diferença significativa entre a constante dielétrica da água e dos componentes da matriz do solo, pode-se estimar assim a quantidade de água do solo.
- *Medidas de resistência elétrica*: pode ser realizado a partir da superfície do solo com a utilização de quatro eletrodos enfiados (alinhados) a poucos centímetros de profundidade.

Dois desses eletrodos são conectados a um gerador de corrente e outros dois a um voltímetro. A relação entre a corrente aplicada e a tensão medida permite estabelecer o perfil de umidade do solo e a localização do nível do lençol. Várias configurações de arranjo dos eletrodos podem ser utilizadas. Outra forma de se medir o conteúdo de umidade do solo por meio de medidas de resistência elétrica é com a utilização de pequenos blocos com eletrodos inseridos no solo. Esses blocos absorvem água e essa quantidade é proporcional ao conteúdo de água do solo. Possuem precisão e amplitude limitadas, mas são de baixo custo.

- *Sonda de nêutrons*: baseia-se no princípio do retardo e espalhamento que nêutrons emitidos por um elemento radioativo sofrem ao interagirem com elementos de baixo peso molecular, como o hidrogênio presente na estrutura da água. Insere-se no solo uma sonda de nêutrons, através de um tubo de acesso com uma fonte e um detector de nêutrons, e com isso quantifica-se o volume de água presente no solo. Em solos com alta concentração de matéria orgânica esse método pode apresentar elevada imprecisão devido à presença elevada de átomos de hidrogênio nas moléculas orgânicas que não fazem parte das moléculas de água.
- *Tensiômetros*: a tensiometria é utilizada para se obter a umidade do solo por meio da sua curva característica. Os tensiômetros medem diretamente o potencial mátrico do solo (Ψ). A partir do potencial mátrico pode-se calcular a água retida no solo em equilíbrio. Há diversos tipos de tensiômetros com

diversos intervalos de aplicação, os quais consistem basicamente em um tubo com uma placa porosa na ponta em contato direto com um pequeno reservatório de água, tendo a parte superior hermeticamente fechada. A água interna do tensiômetro entra em equilíbrio com a água do solo, sendo que o movimento de entrada ou saída de água no tensiômetro causa uma variação de pressão que pode ser medida por um manômetro ou um transdutor de pressão.

- *Psicrômetro*: a voltagem utilizada para evaporar a água resultante da condensação da umidade do solo é proporcional ao potencial mátrico do solo. É utilizado para solos secos, pois apresenta grande imprecisão em solos muito úmidos.

4.3 Peso específico aparente natural e seco do solo

Denomina-se peso específico aparente natural do solo (γ_a) a relação do peso do solo (P_a) pelo seu volume total (V_t). O peso do solo inclui o peso das partículas sólidas (P_s) e o peso da água (P_w) que ocupa seus vazios. O peso do ar é considerado desprezível. O volume total do solo é constituído pelos volumes das partículas (V_g) e dos vazios (V_v), que podem estar preenchidos por água (V_w) e/ou por ar (V_{ar}). Os valores comuns encontrados para peso específico aparente natural do solo são de 16 a 21 kN/m³. Para solos orgânicos moles são frequentes valores menores que 15 kN/m³. Já o peso específico aparente seco do solo (γ_d) é definido pela relação do peso do solo seco (P_s) pelo seu volume total (V_t). Os valores típicos do peso específico aparente seco são de 13 a 19 kN/m³, variando entre 4 e 5 kN/m³ para argilas orgânicas moles.

Existem vários processos para a determinação do peso específico aparente do solo, sendo feita a escolha de um deles em função do tipo de solo a ser estudado. Os principais processos de determinação do peso específico aparente natural consistem na coleta de uma amostra indeformada, determinação do peso da amostra natural e do volume total indeformado. Os métodos mais comuns de determinação em campo do peso específico aparente natural do solo são cilindro de cravação e frasco de areia, padronizados, respectivamente, pelas normas NBR 9813:2016 e NBR 7185:2016.

A relação entre os índices físicos do solo tais como teor de umidade (h), peso específico aparente seco (γ_a) e peso específico aparente natural (γ_n) é dada pela equação:

$$\gamma_n = \frac{\gamma_a}{1 - h} \quad \text{Equação 4.3}$$

4.4 Peso específico real dos grãos

O peso específico real dos grãos (γ_s) é, por definição, o peso das partículas sólidas que formam o solo (P_s), por unidade de volume que ocupam no espaço (V_s). Para o peso específico real de grãos encontram-se valores entre 25 e 28 kN/m³, sendo que o valor de referência é em relação ao quartzo, e representa 26,5 kN/m³. Alguns solos lateríticos atingem valores maiores que 28 kN/m³. Até setembro de 2014, a NBR 6508:1984 orientava a aplicação do processo do *Picnômetro* para a determinação do peso específico real das partículas menores que 4,8 mm. Contudo, essa norma foi cancelada e substituída pela NBR 6458:2016, versão corrigida 2:2017 (ABNT, 2017).

4.5 Porosidade total do solo

A porosidade total do solo (η), dada pela razão entre o volume de vazios (V_v) e o volume total de uma determinada amostra (V_t), é um parâmetro importante nos processos de retenção e migração de líquidos ou gases no solo.

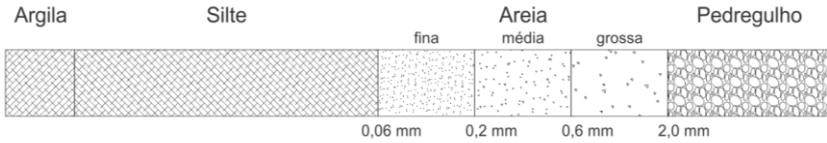
A porosidade total pode ser calculada por meio da relação entre os índices físicos peso específico aparente seco do solo (γ_d) e peso específico real dos grãos (γ_s), dada pela equação:

$$\eta = 1 - \frac{\gamma_d}{\gamma_s} \quad \text{Equação 4.4}$$

4.6 Granulometria e textura do solo

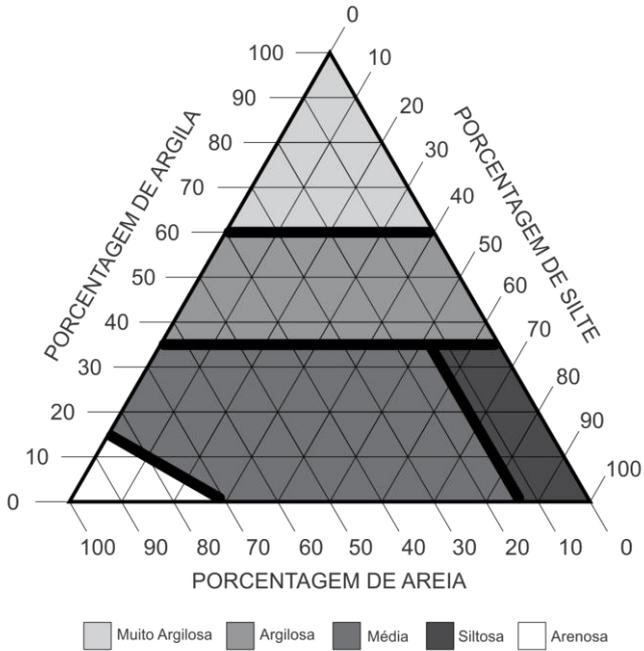
O ensaio granulométrico permite avaliar a variação do tamanho dos grãos e a quantidade de partículas em cada intervalo de tamanhos por meio do emprego de uma sequência de peneiras padronizadas pela ABNT NBR NM ISO 3310-1:2010. Os ensaios de amostras de solo deformado são realizados de acordo com a ABNT – NBR 7181:1988 – Solos – Análise Granulométrica. Para a realização dos ensaios segundo essa metodologia, as amostras, após as etapas de preparação (secagem ao ar, quarteramento e destorroamento), passam por ensaios de peneiramento. A identificação das frações de finos é realizada pelo ensaio de sedimentação. A curva granulométrica gerada no ensaio representa graficamente a distribuição granulométrica do solo, tendo na abcissa o tamanho das partículas e na ordenada a percentagem passante do solo seco em relação à massa total seca.

Figura 4.3 – Escala granulométrica



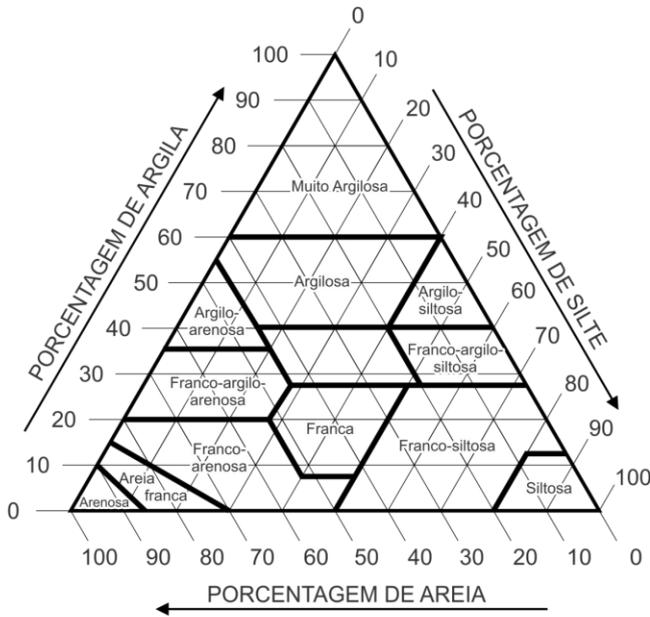
Fonte: adaptada de ABNT NBR 6502:1995.

Figura 4.4 – Triângulo de classificação textural simplificada de solos



Fonte: Prado (1995).

Figura 4.5 – Triângulo de classificação textural de solos



Fonte: adaptada de Lemos e Santos (1996).

A textura representa o conjunto das características de forma, dimensão e arranjo das partículas do solo. Essa influencia diretamente na taxa de infiltração e aeração no solo (USEPA, 1998). Por meio da curva granulométrica é possível inferir sobre a textura do solo. Utilizando a escala granulométrica adotada pela ABNT NBR 6502:1995 podem-se quantificar as seguintes frações granulométricas: argila, silte, areia (fina, média e grossa) e pedregulho (Figura 4.3). A fração de finos é considerada a soma das frações argila e silte, e a fração de areia a soma das frações areia fina, areia média, areia grossa e pedregulho. A partir da quanti-

ficação dessas frações pode-se classificar o solo segundo o triângulo de classificação textural simplificado (Figura 4.4) ou o triângulo de classificação textural geral (Figura 4.5).

Os solos podem ser agrupados em três principais classes de textura:

- Solos leves (grosseiros): com teores de areia superiores a 70% e de argila inferiores a 15%. Referem-se a terras leves, fáceis de trabalhar e muito susceptíveis à erosão. Apresentam boa permeabilidade, são leves, de baixa capacidade de retenção de água e de baixo teor de matéria orgânica. Compreendem os solos classificados nas texturas arenosa, areia franca e franco-arenosa.
- Solos médios: apresentam teores bem equilibrados de areia, silte e argila. Suas características mais comuns são a boa capacidade de retenção de água, a boa drenagem e um índice médio de erodibilidade. Compreendem os solos classificados nas texturas franca, franco-siltosa e franco-argilo-arenosa.
- Solos pesados (finos): apresentam elevados teores de argila ou silte. Caracterizam-se por possuir baixa permeabilidade e alta capacidade de retenção de água. Solos desse tipo apresentam maior força de coesão entre as partículas, o que dificulta a penetração e facilita a aderência do solo aos implementos, dificultando, desse modo, os trabalhos de mecanização. Mesmo sendo mais resistentes à erosão são muito susceptíveis à compactação. Compreendem os solos classificados nas texturas franco-argilo-arenosa, franco-argilosa, argilo-arenosa, argilo-siltosa, siltosa, argilosa e muito argilosa.

A uniformidade nos tamanhos dos grãos de um solo interfere na resistência mecânica e na permeabilidade. Quanto mais desuniforme o solo menor o espaço de vazios entre as partículas, fazendo com que esse apresente uma maior resistência mecânica e menor permeabilidade. Quanto mais uniforme o solo maior o espaço de vazios, e assim, maior o diâmetro dos canais de fluxo, diminuindo o atrito do fluido com as partículas, aumentando a permeabilidade. A curva granulométrica também permite identificar as características de uniformidade e graduação dos solos. Para isso, devem-se definir os seguintes parâmetros.

- Diâmetro efetivo (d_{10} ou d_e): é o diâmetro de grão correspondente aos 10% em peso dos constituintes mais finos na curva granulométrica. d_{10} também é um parâmetro importante para o cálculo da permeabilidade de solos arenosos.
- D_{30} e d_{60} : são os diâmetros de grão correspondentes aos 30% e 60% em peso dos constituintes mais finos na curva granulométrica, respectivamente.

O grau de desuniformidade do solo (GD) é calculado pela Equação 4.5:

$$GD = \frac{d_{60}}{d_{10}} \quad \text{Equação 4.5}$$

Quanto menor GD , maior é a inclinação da curva granulométrica e, conseqüentemente, mais uniforme é o solo. Os solos são classificados quanto ao grau de desuniformidade em muito uniforme ($GD < 5$), de uniformidade média ($5 < GD < 15$) e desuniforme ($GD > 15$).

O grau de graduação do solo pode ser avaliado por meio do coeficiente de curvatura (CC), calculado pela Equação 4.6:

$$CC = \frac{d_{30}^2}{d_{10} \cdot d_{60}} \quad \text{Equação 4.6}$$

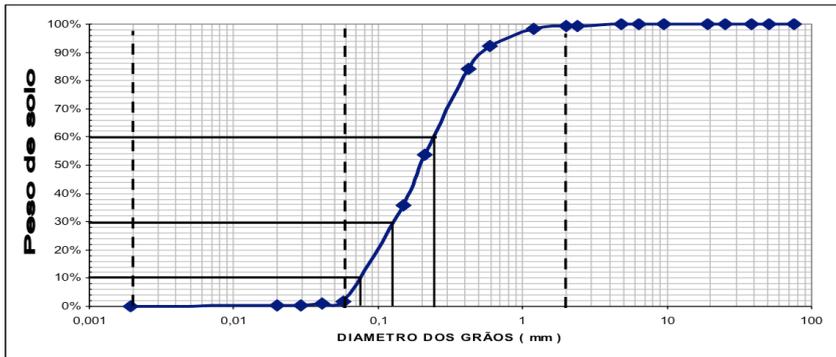
em que solos bem graduados têm o valor de CC entre 1 e 3.

Tabela 4.1 – Parâmetros da curva granulométrica do solo

Textura do solo	Argila [%]	Silte [%]	Areia [%]	d_{10} [mm]	d_{30} [mm]	D_{60} [mm]	Coeficiente de Curvatura (CC)	Grau de Desuniformidade (GD)
Arenosa	0,8	3,2	96,0	0,075	0,13	0,25	0,09	Mal graduado
								3,33
								Muito Uniforme

Fonte: elaborada pelos autores.

Figura 4.6 – Exemplo de curva granulométrica de um solo



Argila	Silte	Areia	Pedregulho
0,8 %	3,2 %	95,3%	0,7%

Fonte: elaborada pelos autores.

Um exemplo de curva granulométrica de um solo arenoso está apresentado na Figura 4.6. A Tabela 4.1 apresenta os parâmetros do solo calculados a partir da curva granulométrica, um para um solo arenoso e outro para um solo argiloso.

4.7 Identificação dos argilominerais do solo

Para a caracterização dos argilominerais e a avaliação das possíveis alterações que os líquidos orgânicos podem produzir na estrutura cristalina dos minerais, utilizam-se metodologias de difração de raios X e a absorção de radiação de infravermelho.

Método de difratometria de raios X: as análises de difratometria de raios X são realizadas por equipamentos chamados difratômetros, que têm como objetivo identificar os minerais presentes na fração argilosa do solo. Na aplicação dessa técnica, os raios X (ondas eletromagnéticas acompanhadas por um campo elétrico em flutuação periódica), incidindo sobre o material pesquisado, excitam o elétron de um átomo do material, devido ao campo elétrico flutuante, o qual se torna uma fonte eletromagnética de mesma frequência, e com o mesmo comprimento de onda dos raios X incidentes. Quando um feixe de raios X atinge um conjunto de átomos estruturalmente arranjados, em planos igualmente espaçados, tal como na estrutura cristalina dos argilominerais, esses átomos difratam os raios X, produzindo um novo conjunto de ondas esféricas que se combinam e cuja resultante tem a direção da tangente comum às ondas. O ângulo dessa frente de ondas é detectado e registrado pelo equipamento.

Uma das características da maioria dos argilominerais é possuir uma estrutura cristalina com uma forte orientação paralela ao plano basal. Essa característica reforça as reflexões na difração dos raios X.

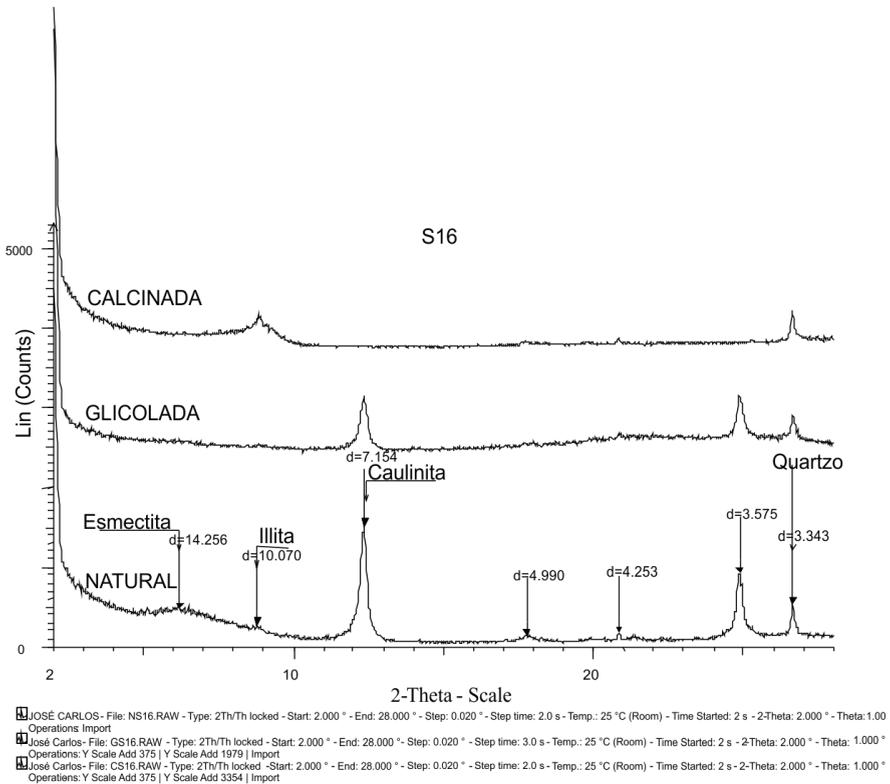
É possível, então, utilizar-se os valores tabelados encontrados na literatura para identificar os diferentes tipos de argilominerais presentes na amostra. Por exemplo, quando as propriedades expansivas das argilas são investigadas, sabe-se que a esmectita tem seu espaço basal aumentado de 12-14Å para 17Å com a adição de glicol, e que a mesma esmectita, quando aquecida a 490 °C, perde água do espaço interplanar e esse espaçamento diminui de 12-14Å para 10Å (FORMOSO, 1984). Por outro lado, a caulinita apresenta um espaço interlamelar em torno de 7Å. Porém, quando calcinada esse argilomineral perde suas hidroxilas e não é mais detectável pelo método. A Figura 4.7 apresenta um exemplo de curva de difratometria de raios X de um solo típico.

Método de absorção de infravermelho: a metodologia de absorção de infravermelho é aplicada para se determinar a composição química e o grau de cristalinidade das argilas. A absorção de radiação infravermelha dá-se quando um átomo absorve e vibra numa determinada frequência, resultando numa assinatura característica para os elementos ou grupos de elementos. De acordo com Grim (1968), o intervalo de frequências normalmente utilizado para o estudo de absorção da radiação infravermelho encontra-se entre 400 cm⁻¹ a 5.000 cm⁻¹. No intervalo entre 3.000 cm⁻¹ e 5.000 cm⁻¹ encontram-se as frequências normalmente utilizadas no estudo para a detecção dos grupos das hidroxilas.

A molécula da água é identificada entre as frequências 1.000 cm⁻¹ a 2.000 cm⁻¹, e o silício, alumínio e ferro nas frequências abaixo de 1.000 cm⁻¹ (GRIM, 1968). A absorção da difração infravermelha pelas hidroxilas constitui-se num importante diagnóstico na determinação dos argilominerais. Por exemplo, a posição das hidroxilas na rede cristalina determina pequenas variações na frequência absorvida que se reflete na assinatura da curva característica de cada tipo de argilomineral. A forma da curva também revela informações sobre o grau de cristalinidade do

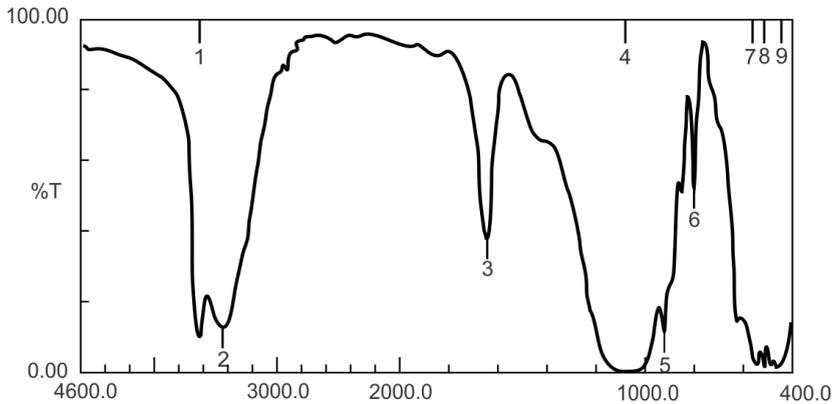
material investigado. Por exemplo, curvas bem definidas com picos mais agudos revelam um grau de cristalinidade maior do que as curvas mais arredondadas e de pouca definição. Um exemplo de espectrometria de infravermelho em uma bentonita natural está apresentado na Figura 4.8.

Figura 4.7 – Exemplo de curva de difratometria de raios X de um solo com textura franco-argilo-arenosa, no estado natural, gliconado e calcinado



Fonte: elaborada pelos autores.

Figura 4.8 – Espectrometria de infravermelho de uma bentonita natural



Fonte: elaborada pelos autores.

4.8 Curva característica do solo

A curva característica do solo também pode ser chamada de curva característica de umidade, curva de retenção de água ou apenas curva característica. Trata-se de uma característica do solo que relaciona o conteúdo volumétrico de água (θ) com o potencial mátrico do solo (Ψ), como apresentado no Capítulo 3, item 3.3.2. A curva característica do solo varia com diversos fatores, como a classe textural do solo, conteúdo de matéria orgânica, grau de compactação, geometria dos poros e porosidade, e pode ser construída por meio de métodos diretos ou indiretos.

Um dos métodos diretos consiste na construção da curva característica por meio da medição experimental do conteúdo volumétrico de água (θ) de amostras indeformadas ou deformadas do solo submetidas

a diferentes potenciais mátricos (Ψ). Ensaios laboratoriais podem ser realizados por meio da utilização de técnicas como funil de Haines, placa ou panela de Richards (1931), mesa de tensão e câmara de pressão. Essas técnicas se baseiam na pré-saturação da amostra e posterior drenagem, submetendo a amostra a uma carga de sucção (potencial mátrico) conhecida. Após o período de drenagem, a umidade resultante, em equilíbrio com a pressão aplicada, é determinada. Vários pontos são obtidos dessa maneira para se definir a relação entre umidade e potencial mátrico. Além dos métodos realizados em bancada, pode-se obter essa relação em campo com a utilização conjunta de tensiômetros para a medição do potencial mátrico do solo e sondas para a determinação da umidade como, por exemplo, o TDR. Após a experimentação, modelos de curva característica do solo devem ser ajustados aos dados experimentais. Os modelos mais utilizados são o de van Genuchten (Equação 4.7) e de Brooks e Corey (Equação 4.6). A equação de van Genuchten fornece um ajuste bem representativo para vários tipos de solo. No entanto, há casos em que a equação de Brooks e Corey pode se ajustar melhor, como por exemplo, para valores baixos de pressão capilar.

Os métodos indiretos se baseiam na inferência da curva característica por meio de propriedades do solo como a granulometria, textura, porosidade, densidade do solo, densidade das partículas, teor de matéria orgânica e composição mineralógica das argilas (WALCZAK *et al.*, 2002). Mediante métodos estatísticos de regressão linear multivariada, correlacionam-se essas propriedades do solo com valores experimentais de umidade volumétrica e potencial mátrico e verifica-se a precisão dos valores estimados. As relações resultantes dessas inferências estatísticas, conhecidas como funções de pedotransferência, vêm sendo bastante

estudadas devido ao tempo envolvido na determinação experimental da curva característica.¹

Outros pesquisadores desenvolveram relações baseadas na distribuição de tamanho de partícula, como Arya e Paris (1981). O modelo de Arya e Paris (AP) se baseia em duas considerações principais. Primeiro, o potencial mátrico é inversamente proporcional ao diâmetro dos poros; e segundo, o cálculo do conteúdo volumétrico de água a partir da curva granulométrica considera a contribuição de cada fração da curva para a molhabilidade do solo. O modelo usa ainda os valores de porosidade, densidade do solo e densidade das partículas como parâmetros para o cálculo da curva característica. Para o ajuste do modelo aos dados experimentais, é introduzida uma constante α , com valor de 1,38, posteriormente modificada para 0,938 (ARYA; DIEROLF, 1992). Porém, valores de α variando de 1,1 a 2,5 foram observados para texturas mais finas a mais grosseiras, respectivamente (ARYA *et al.*, 1999). Algumas críticas sobre o modelo AP são feitas devido à consideração de que cada fração do solo contribui individualmente para o seu teor de umidade, sendo que na realidade partículas menores podem ocupar espaços porosos entre os grãos maiores (HWANG; POWERS, 2003).

Embora criticado pelas considerações teóricas que o estruturam, esse modelo se apresenta como uma ferramenta bastante útil para se estimar a curva característica do solo. Vaz *et al.* (2005) avaliaram a aplicabilidade do modelo AP a solos brasileiros, verificando a dependência da constante α e o teor de umidade, incorporando α ao modelo como função do conteúdo volumétrico de água ($f(\theta)$). Após a determinação do

¹ Cf. Walczak *et al.* (2002), Hwang e Powers (2003) e Vaz *et al.* (2005).

perfil da curva característica, aplicam-se os modelos citados anteriormente para se obter uma relação funcional entre potencial mátrico e umidade, como feito para os dados experimentais.

4.9 Coeficiente de permeabilidade em solos da zona não saturada

Os valores de coeficiente de permeabilidade variam devido à heterogeneidade do solo, influenciando diretamente na escolha de rotas preferenciais para o transporte dos contaminantes e sua migração. Podem ser determinados por meio de métodos indiretos (fórmulas relacionando K com a granulometria), de ensaios de campo e métodos de laboratório. Os testes de campo têm a principal vantagem de analisar um maior volume de material, representando, assim, condições mais realistas que os ensaios realizados em laboratório, sendo utilizados para determinar o coeficiente de permeabilidade à água. Entretanto, no campo há maior dificuldade em se controlar fatores, como temperatura e umidade. Ensaios de laboratório, apesar de possuírem maior controle de certas condições em relação aos ensaios de campo, podem apresentar deformações da amostra de solo, dependendo da compactação aplicada. Entretanto, possuem a vantagem, em relação aos ensaios de campo, de que podem ser utilizados fluidos de interesse (e não apenas a água, como ocorre nos testes de campo) como líquidos orgânicos que possuem alta toxicidade. As fórmulas para o cálculo do K são mais restritivas, pois são aplicadas apenas para determinados tipos de solo em que são relacionados com a granulometria.

4.9.1 MÉTODOS INDIRETOS

Os métodos indiretos para a determinação da condutividade hidráulica para a água baseiam-se no uso de equações para que a determinação seja feita matematicamente. As equações abordadas serão a fórmula de Hazen, as equações de Kozeny, de Carman e a de Breyer.

- Hazen (1911): relaciona a condutividade hidráulica (K em cm/s) com o diâmetro efetivo dos grãos (d_{10} em cm) e um coeficiente que varia em função do tipo de solo (C). Os valores do coeficiente para ser usado na equação encontram-se na Tabela 4.2. A fórmula de Hazen é dada pela Equação 4.7:

$$K = C \cdot (d_{10})^2 \quad \text{Equação 4.7}$$

Essa fórmula é geralmente empregada para areias que possuem diâmetro efetivo variando entre 0,1 e 3,0 mm. Para que se possa considerar o efeito da temperatura na equação de Hazen (com T em °C), pode-se utilizar a Equação 4.8:

$$K = C \cdot (0,7 + 0,03T) \cdot (d_{10})^2 \quad \text{Equação 4.8}$$

- Carman (1937, 1956): é expressa de várias maneiras na literatura. A equação considera que a condutividade hidráulica (K) é diretamente proporcional à aceleração da gravidade (g), uma constante empírica (C_k), a porosidade (η), ao quadrado do diâmetro efetivo dos grãos, e inversamente proporcional à viscosidade cinemática do fluido (ν), como mostrado na Equação 4.9:

$$K = \frac{g}{\nu} C_k \left(\frac{\eta^3}{(1 - \eta)^2} \right) (d_{10})^2 \quad \text{Equação 4.9}$$

- Breyer (*apud* ODONG, 2007): relaciona a condutividade hidráulica (K) com a aceleração da gravidade (g) com d_{60} e d_{10} e o diâmetro efetivo dos grãos (d_e). É aplicável para meios porosos heterogêneos, com $0,06 \text{ mm} < d_{10} < 0,6 \text{ mm}$, conforme a Equação 4.10

$$K = \frac{g}{\nu} \cdot \left(6 \cdot 10^{-4} \cdot \log \left(\frac{500 \cdot d_{10}}{d_{60}} \right) \right) \cdot (d_e)^2 \quad \text{Equação 4.10}$$

Tabela 4.2 – Valores do coeficiente para a Equação de Hazen

Tipo de sedimento	$C \text{ (cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
Areia muito fina uniforme	40 – 80
Areia fina	40 – 80
Areia média grosseira	80 – 120
Areia grossa uniforme	80 – 120
Areia grossa grosseira	120 – 150

Fonte: adaptada de Weight e Sonderegger (2001).

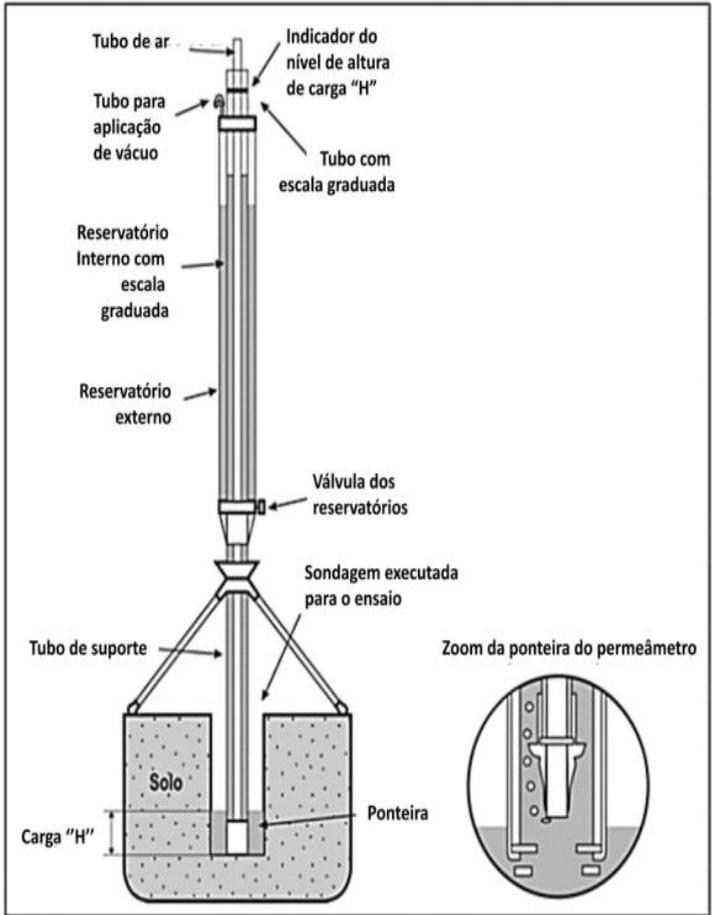
4.9.2 ENSAIOS DE CAMPO

Há diversos ensaios de campo que podem ser efetuados para se determinar a condutividade hidráulica (K) da zona não saturada para a água. Dentre eles, os mais comumente utilizados são o teste de infiltração com o permeâmetro Guelph e o infiltrômetro de anel. Para outros tipos de fluidos não se recomenda fazer ensaios de campo devido à liberação de possíveis compostos prejudiciais ao meio ambiente. Para outros fluidos recomenda-se utilizar ensaios de laboratório.

O permeâmetro Guelph baseia-se no princípio do tubo de Mariotte, em que um fluido é adicionado em um tubo a uma vazão constante, conforme esquema representado pela Figura 4.9. O permeâmetro Guelph é um instrumento de carga constante com o qual se pode determinar a condutividade hidráulica do solo, bem como o potencial mátrico de fluxo e a sorptividade do solo.

A Figura 4.9 representa o esquema do permeâmetro Guelph, modelo 2800K1, da empresa Soilmoisture®. São utilizados dois reservatórios de água para que se possam realizar ensaios em diferentes tipos de solo. Para solos mais arenosos são utilizados os dois reservatórios. Já para solos argilosos utiliza-se apenas um. A variação do nível de água é medida em intervalos regulares de tempo até que os valores de leitura se estabilizem. A ponteira do equipamento possui obstáculos à saída brusca da água do sistema para evitar erosão do furo de sondagem. A realização do furo de sondagem é feita com um conjunto de trados especiais para ensaios com permeâmetros Guelph, já que os furos precisam apresentar o formato mais regular possível, evitando o desmoronamento das paredes do furo, compactação ou o fechamento dos poros do solo.

Figura 4.9 – Esquema do permeâmetro Guelph



Fonte: Soto (1999).

O cálculo da condutividade hidráulica utilizando o permeâmetro Guelph pode ser efetuado como mostrado na Equação 4.11:

$$k = \frac{C_1 \cdot Q_1}{2\pi H_1^2 + \pi r^2 C_1 + 2\pi \frac{H_1}{\alpha^*}} \quad \text{Equação 4.11}$$

Em que:

C_1 = obtido por meio de equação do fabricante.

Q_1 = vazão.

H_1 = a variação do nível de água com o permeâmetro regulado a certa carga.

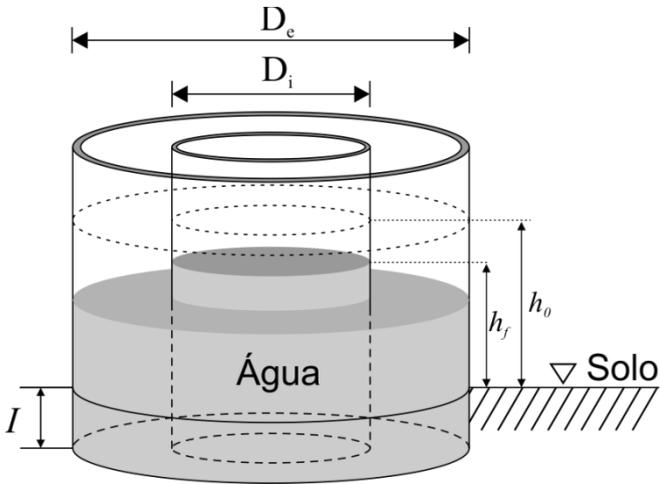
α^* = valor obtido por meio da tabela fornecida pelo fabricante.

r = o raio do poço, em cm.

O infiltrômetro de anel é constituído por dois anéis concêntricos de metal, com diâmetros diferentes (D_i e D_e), que são colocados diretamente no solo em um sulco previamente efetuado para que fiquem de maneira concêntrica no solo e não se movam. O esquema do infiltrômetro de anel encontra-se na Figura 4.10.

No esquema da Figura 4.10, I é a profundidade que o infiltrômetro está no solo, h_o e h_f representam o nível de água e D_i é o diâmetro do anel interno. A água deve ser colocada simultaneamente nos dois anéis. A fórmula para a determinação da condutividade hidráulica (em m/s) pode ser dada pela Equação 4.12, em que I é usado em *cm*, h_o é a altura inicial de água, h_f é a altura final de água e Δt é o tempo entre as medições de h_o e h_f em segundos.

Figura 4.10 – Esquema do perfil do infiltrômetro de anel



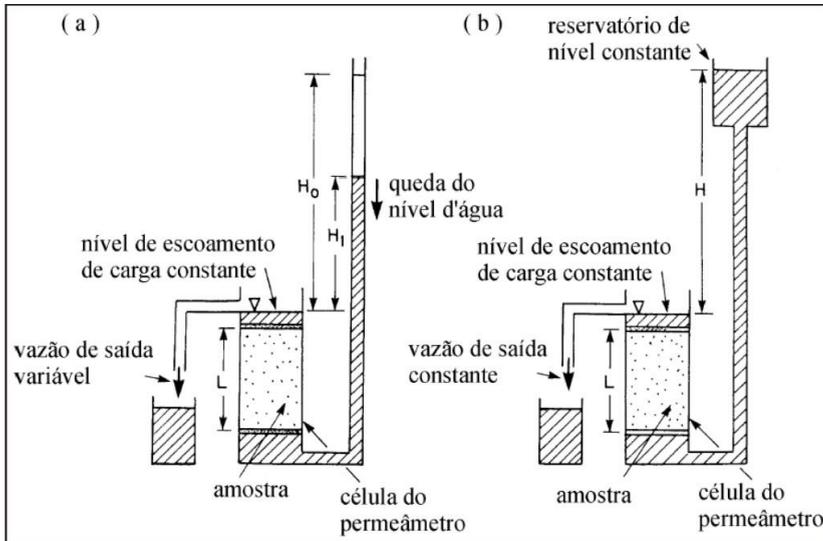
Fonte: elaborada pelos autores.

$$k = \frac{1}{60000} \cdot \left(\frac{I}{\Delta t}\right) \cdot \ln\left(\frac{h_o}{h_f}\right) \quad \text{Equação 4.12}$$

4.9.3 ENSAIOS DE LABORATÓRIO

O procedimento para determinação do coeficiente de permeabilidade em laboratório consiste na percolação dos líquidos através de permeômetros. Existem dois tipos de permeômetros: um de nível variável (Figura 4.11-A) e outro de nível constante (Figura 4.11-B).

Figura 4.11 – Esquema de permeâmetros utilizados nos ensaios de laboratório



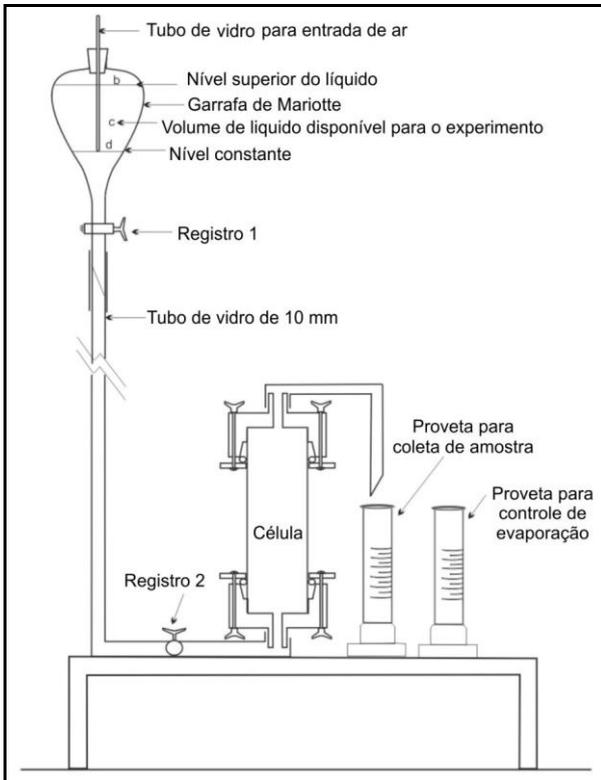
Fonte: adaptada de CCME (1994).

O permeâmetro de nível variável (Figura 4.11-A) é empregado em ensaios que resultam em baixos valores de K como, por exemplo, em solos argilosos ou em amostras permeadas com líquidos de alta viscosidade, como o óleo combustível. No ensaio de nível variável um elevado nível hidráulico é inicialmente aplicado para o topo da amostra saturada (H_0), medindo-se a quantidade de líquido que atravessa a amostra por diferenças de níveis no tubo vertical de monitoramento. A amostra de solo tem seção A e altura L . Pelo monitoramento da queda de nível (H_1)

ao longo do tempo (t) e pela medição da seção do tubo vertical de monitoramento do nível a , K é determinado pela Equação 4.13:

$$K = \frac{L \cdot a}{A \cdot t} \ln \left(\frac{H_0}{H_1} \right) \quad \text{Equação 4.13}$$

Figura 4.12 – Esquema dos permeômetros utilizados nos ensaios de laboratório



Fonte: elaborada pelos autores.

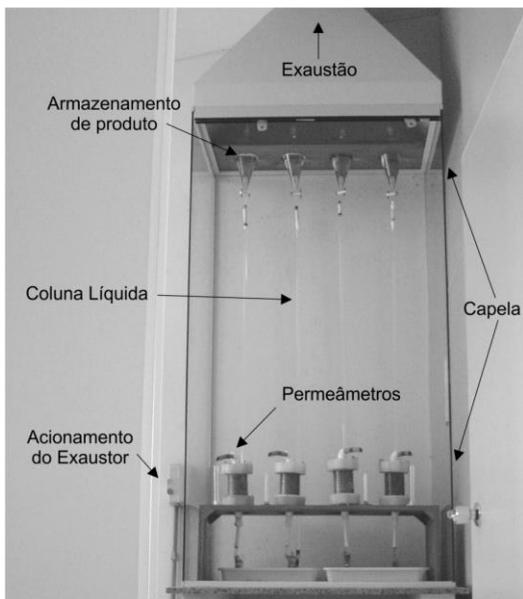
Nos ensaios de permeabilidade com nível constante geralmente utiliza-se o permeâmetro com reservatório de líquido do tipo garrafa de Mariotte (Figura 4.12). Esse permeâmetro possui uma saída para o líquido na parte inferior e um tubo capilar na parte superior para a entrada de ar, o que mantém constante as condições de pressão dentro do tubo. A base desse tubo, dentro do líquido, determina o nível potenciométrico (mostrado na Figura 4.12 pela letra d). O fluxo do líquido que sai da garrafa de Mariotte é controlado por um registro localizado na base desse recipiente (Registro 1 da Figura 4.12). Esse registro é conectado a um tubo de vidro de 10 mm de diâmetro, cujo comprimento determina a carga potenciométrica aplicada às amostras de solo.

O permeâmetro de nível constante (Figura 4.11-B) é empregado em ensaios que resultem valores elevados de K como, por exemplo, em solos arenosos. O valor de K é determinado medindo-se a quantidade do líquido, mantida a nível constante, que atravessa a amostra de solo de seção A e altura L em um tempo t . A quantidade de líquido que atravessa a amostra e depois é acumulada é chamada de V . ΔH é o desnível entre a superfície de entrada do líquido e a superfície de saída, e dessa forma determina-se K pela Equação 4.14:

$$K = \frac{V \cdot L}{A \cdot \Delta H \cdot t} \quad \text{Equação 4.14}$$

Os permeâmetros devem ser confeccionados com materiais resistentes e previamente testados ao ataque de substâncias tóxicas e agressivas, como alguns líquidos orgânicos. A Figura 4.13 exemplifica quatro permeâmetros de nível constante juntamente com a estrutura de segurança montada em um laboratório.

Figura 4.13 – Experimento para a determinação dos coeficientes de permeabilidade realizado na Universidade Federal de Santa Catarina



Fonte: Amorim Júnior (2007).

Os permeômetros mostrados na Figura 4.13 estão preenchidos por amostras indeformadas de solo, cuja sequência de montagem da coleta a frio é ilustrada na Figura 4.14. O corpo da célula do permeômetro é constituído pela amostra indeformada de solo e pela camada de resina aplicada durante a coleta. As tampas (superior e inferior) da célula são de *nylon* e simétricas. A vedação da célula é feita com um anel de borracha, um anel de PVC e oito parafusos. Durante o preparo do experimento cada amostra deve ser acondicionada no permeômetro entre duas camadas de pré-filtro, constituído com aproximadamente um centímetro de pérolas de vidro, cuja função é homogeneizar o fluxo na superfície das

amostras. Para dar sustentação mecânica às amostras é colocada uma tela de *nylon* no contato com a amostra de solo e outra tela de *nylon* na extremidade de cada pré-filtro. Devido à elevada permeabilidade dos pré-filtros em relação ao meio poroso testado, a influência desses sobre a permeabilidade da coluna não é significativa.

Figura 4.14 – Sequência de montagem das células de permeâmetros com amostras indeformadas oriundas de coleta a frio



A) Preparo da resina que mantém as características de umidade do solo; B) Retirada de uma camada de aproximadamente 1,0 cm de solo nas superfícies inferior e superior da amostra, deixando as faces planas. Medição do comprimento da camada de solo; C) Colocação dos anéis e borrachas de vedação; D) Deposição das telas de *nylon* e pérolas de vidro; E) Montagem do permeâmetro e abertura do registro que permite o fluxo do líquido analisado através do solo.

Fonte: Amorim Júnior (2007).

Após o acondicionamento das amostras e fechamento do sistema, o fluxo da garrafa de Mariotte deve ser direcionado para a célula. Primeiramente realiza-se a medição do tempo de saturação da amostra pelo líquido percolado. Depois da saturação da amostra, nos experimentos de carga constante, mede-se o volume de líquido coletado num determinado intervalo de tempo e calcula-se a vazão e o coeficiente de permeabilidade das amostras. Esse procedimento deve ser repetido dez vezes para cada amostra, alternando-se os intervalos de tempo.

Para as amostras nas quais se deseja determinar os coeficientes de permeabilidade à água e a algum líquido orgânico, primeiramente realiza-se o ensaio de permeabilidade à água e, em seguida, ao produto. Entre esses ensaios à água e ao produto, a amostra de solo deve ser seca em condição ambiente até atingir o grau de umidade inicial. O controle do grau de umidade pode ser realizado por meio da pesagem das amostras.

Capítulo 5

Estudo em bancada: investigação da permeabilidade dos meios porosos argilosos

José Carlos Silveira de Oliveira
Iara Brandão de Oliveira

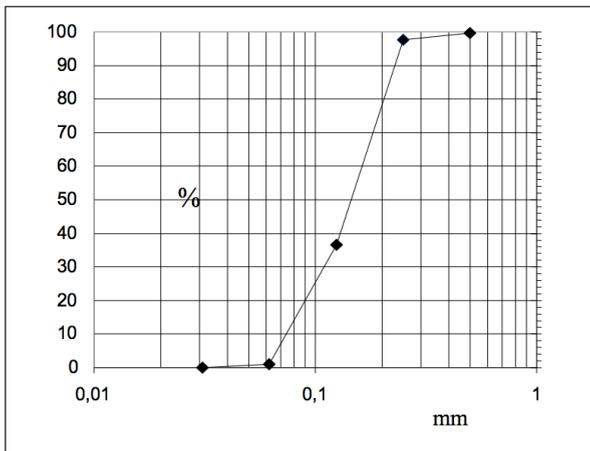
O estudo investigou e modelou matematicamente a função condutividade hidráulica saturada de sedimentos argilosos quando percolados por uma única fase, água ou líquidos combustíveis automotivos nacionais (como álcool hidratado, óleo diesel, gasolina com álcool anidro e gasolina pura, todos esses mais leves que a água, além de tetracloreto de carbono, um líquido mais denso que a água). Para essa investigação foram utilizados dois tipos de argila, misturadas com areia em diferentes concentrações: uma argila trilaminar e expansiva (bentonita) e outra bilaminar e não expansiva (caulinita). Foram realizados setenta e quatro (74) experimentos de fluxo utilizando-se permeômetros de paredes rígidas com os seis (6) diferentes líquidos e treze (13) composições de meios porosos com diferentes proporções de areia e argila, detalhados nos itens a seguir deste capítulo.

5.1 Caracterização dos meios porosos e dos líquidos percolados

5.1.1 COMPOSIÇÃO DO MEIO POROSO

A areia de duna utilizada representa sedimentos Quaternários dos cordões litorâneos da Região Metropolitana de Salvador (RMS), sem a presença de finos, de baixa superfície específica e baixa capacidade de cargas elétricas, portanto, não reativos, sendo classificadas como uma areia bem selecionada pela análise granulométrica (Figura 5.1). A areia foi peneirada, utilizando-se a fração que passou na malha de 0,250 mm e retida na malha de 0,125 mm. Foi tratada com ácido clorídrico e peróxido de hidrogênio para a remoção de frações grosseiras e finas, de minerais carbonáceos, e de matéria orgânica remanescente.

Figura 5.1 – Curva granulométrica da areia de duna utilizada nos experimentos



Fonte: Oliveira (2001).

As argilas utilizadas (bentonita e caulinita) foram adquiridas numa companhia de mineração em Camaçari (BA), sendo a bentonita o tipo empregado na elaboração de lama de perfuração de poços. Por meio da análise de difratometria de raios X e espectrografia de infravermelho comprovou-se que os argilominerais predominantes nas argilas bentonita e caulinita eram, respectivamente, esmectita e caulinita.

5.1.2 ANÁLISE QUÍMICA DAS ARGILAS

Os resultados das análises químicas das argilas são apresentados na tabela a seguir.

Tabela 5.1 – Análise química dos argilominerais

Elementos analisados	Caulinita	Bentonita
pH	7,40	9,00
Ca ²⁺ (mEq/100g)	4,90	9,90
Mg ²⁺ (mEq/100g)	0,40	7,20
H ⁺ + Al ³⁺ (mEq/100g)	1,01	0,64
Matéria orgânica (mEq/100g)	0,00	0,00
Soma de bases – S (mEq/100g)	5,68	54,25
Capacidade de troca catiônica – CTC (mEq/100g)	6,69	54,89
Saturação de bases – V(%)	85,00	99,00

Fonte: Oliveira (2001).

Os dados revelam que os valores numéricos para os parâmetros físico-químicos dos argilominerais analisados estão coerentes com as características típicas de cada um desses minerais. De acordo com o *Manual de edafologia* (KIEHL, 1979) são esperadas correlações positivas entre a soma de bases e a capacidade de troca catiônica (CTC), bem como entre o pH e a CTC. Pode ser visto que a caulinita apresenta valores médios

de soma de base e CTC, enquanto a bentonita apresenta valores altos para ambos os parâmetros. O pH ligeiramente acima da neutralidade na caulinita está correlacionado com valor médio de CTC, enquanto o alto valor de pH para a bentonita se correlaciona com o alto valor de CTC.

5.1.3 PROPRIEDADES FÍSICAS DOS LÍQUIDOS PERCOLADOS

A Tabela 5.2 apresenta as propriedades físicas dos líquidos, sendo elas densidade, viscosidade e constante dielétrica, parâmetros que influenciam o fluxo saturado no meio poroso argiloso e participam da formulação matemática da condutividade hidráulica saturada.¹

Tabela 5.2 – Características físicas dos líquidos determinadas em laboratório a 29 °C

Líquidos	Densidade ρ (g/cm ³)	Viscosidade μ (cP)	Mobilidade (ρ/μ)	Constante dielétrica (-)
Água	0,995413	0,81	1,229	80,08
Álcool	0,806185	1,24	0,650	39,08
Gasolina com álcool (24%)	0,743023	0,54	1,376	9,06
Gasolina pura	0,731398	0,40	1,828	2,07
Óleo diesel	0,832294	3,75	0,222	2,13
Tetracloroeto de carbono	1,582549	0,85	1,862	2,20

Fonte: Oliveira (2001).

¹ Cf. Nutting (1930) e Fernandez e Quigley (1985).

5.2 Permeabilidade das amostras constituídas de areia pura

Foram utilizados permeômetros de paredes rígidas com a possibilidade de serem utilizados pelos dois métodos: de carga constante ou carga variável, a depender da necessidade. Durante os ensaios de permeabilidade foram medidas as variações de umidade e temperatura do laboratório, com valores médios de temperatura de 29 °C, oscilando entre 27 e 31 °C no período diurno. A umidade relativa do ar se manteve com um valor médio constante de 80%.

Foram obtidos dados experimentais para a condutividade hidráulica saturada (K_{sat}) em meio poroso constituído somente com a areia, num total de seis experimentos, para servir como base, para todos os líquidos orgânicos testados (gasolina pura, gasolina com álcool anidro, álcool, óleo diesel, tetracloreto de carbono) e a água. A Tabela 5.3 apresenta os valores médios da condutividade hidráulica saturada em meio poroso composto de areia.

Tabela 5.3 – Valores médios da condutividade hidráulica saturada (K_{sat} em cm/s) dos líquidos em areia

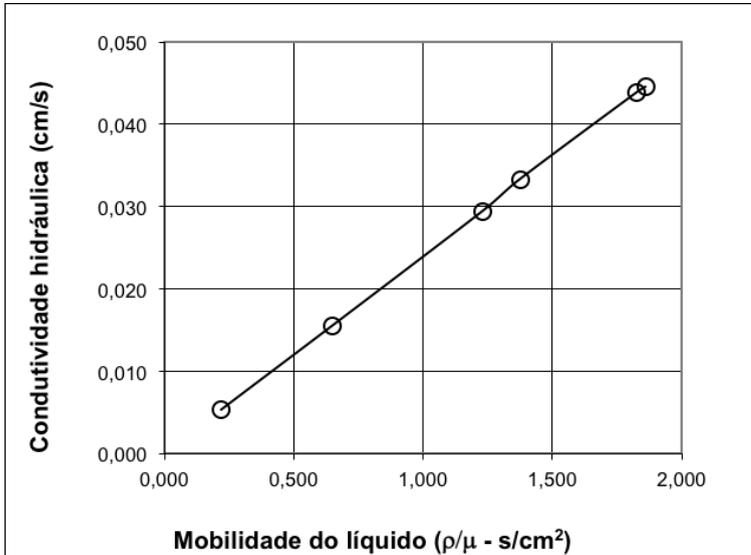
Tipo de líquido	Água	Álcool	Gasolina com álcool	Gasolina pura	Óleo diesel	Tetracloreto de carbono
K_{sat} (cm/s)	$2,94 \times 10^{-2}$	$1,55 \times 10^{-2}$	$3,33 \times 10^{-2}$	$4,39 \times 10^{-2}$	$5,33 \times 10^{-3}$	$4,45 \times 10^{-2}$

Fonte: Oliveira (2001).

A Figura 5.2 apresenta os valores experimentais da condutividade hidráulica dos diferentes líquidos em areia *versus* a mobilidade dos líquidos (razão ρ/μ), mostrando a dependência linear entre a condutividade

hidráulica saturada e a mobilidade dos líquidos, conforme determinado empiricamente por Nutting (1930) para meios granulares.

Figura 5.2 – Condutividade hidráulica em função da mobilidade dos líquidos em areia



Fonte: Oliveira (2001).

Aplicando-se a equação de Nutting (1930) (Equação 3.10) para os dados da Tabela 5.3, determinou-se a permeabilidade intrínseca da areia. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.4, os valores calculados para a permeabilidade intrínseca da areia utilizada como matriz se mantêm na ordem de $2,4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2$. Em outras palavras isso significa que no meio poroso composto apenas de areia, nenhuma característica física dos líquidos interfere na permeabilidade intrínseca em função da neutra-

lidade eletroquímica dos grãos de areia em relação aos líquidos, confirmando a validade da equação de Nutting.

Tabela 5.4 – Valores calculados da permeabilidade intrínseca (k) da areia, a partir da condutividade hidráulica de diferentes líquidos

Parâmetro	Água	Álcool	Gasolina com álcool	Gasolina pura	Óleo diesel	Tetracloroeto de carbono
K_{sat} (10^{-2} cm/s)	2,94	1,55	3,33	4,39	0,53	4,45
K (10^{-7} cm ²)	2,42	2,41	2,45	2,43	2,43	2,42

Fonte: Oliveira (2001).

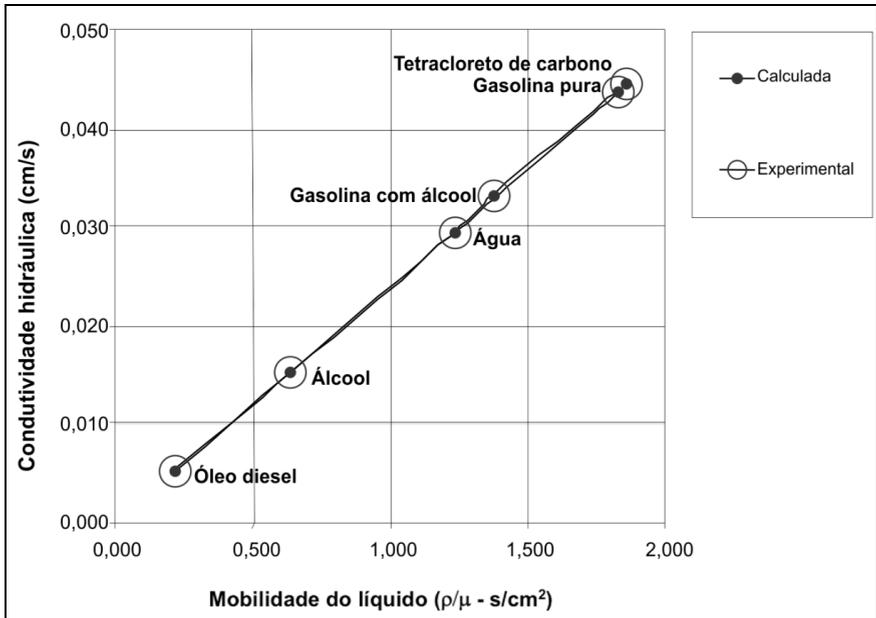
Tabela 5.5 – Comparação entre os valores da condutividade hidráulica calculada e os valores determinados experimentalmente com as amostras de areia

Parâmetro	Água	Álcool	Gasolina com álcool	Gasolina pura	Óleo diesel	Tetracloroeto de carbono
K_{sat} calculada (10^{-2} cm/s)	2,94	1,55	3,29	4,37	0,53	4,45
K_{sat} experimental (10^{-2} cm/s)	—	1,55	3,33	4,39	0,53	4,45

Fonte: Oliveira (2001).

Foi utilizado o método de normalização com base na equação de Nutting para calcular os valores da condutividade hidráulica saturada (K_{sat}) para qualquer líquido percolando a areia. Isso pode ser definido, uma vez determinada a condutividade hidráulica para um líquido de referência e a permeabilidade intrínseca do meio. A Tabela 5.5 mostra os valores de condutividade hidráulica calculados, utilizando-se a água como líquido de referência, e os valores obtidos experimentalmente. A grande semelhança entre ambos comprova a consistência do modelo.

Figura 5.3 – Condutividade hidráulica *versus* mobilidade dos líquidos para a areia



Fonte: Oliveira (2001).

A Figura 5.3 apresenta os valores de condutividade hidráulica calculados e os valores experimentais para os diferentes líquidos, em areia, *versus* a mobilidade dos líquidos (ρ/μ). Ela demonstra que existe grande concordância entre os resultados experimentais e os resultados calculados, bem como correlação linear entre a condutividade hidráulica e a mobilidade dos líquidos, conforme discutido acima.

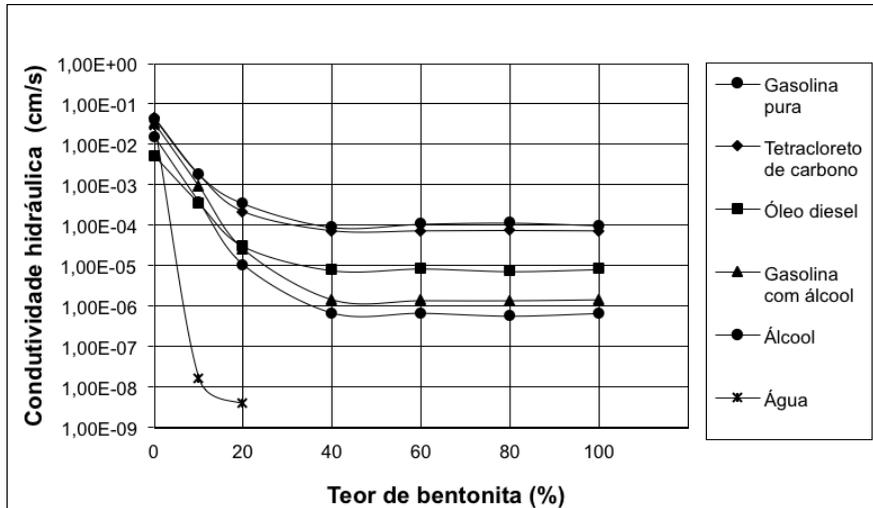
5.3 Permeabilidade das amostras constituídas de bentonita

A Figura 5.4 apresenta os valores da condutividade hidráulica saturada em meio poroso composto de areia com diversos percentuais de bentonita para cada líquido analisado, a qual permite observar uma tendência, semelhante para todos os líquidos, de diminuição da condutividade com o aumento do teor de bentonita. Para teores de argila superiores a 40% verifica-se, ainda, forte constância nos resultados da condutividade hidráulica. Pode-se observar que para os líquidos álcool e gasolina com álcool, com valores de constante dielétrica (ϵ) iguais a 39,08 e 9,06, respectivamente, os valores de (K_{sat}) são menores. Para o óleo diesel os valores de (K_{sat}) são intermediários ($\epsilon = 2,13$), sendo maiores para a gasolina pura e o tetracloreto de carbono ($\epsilon = 2,07$ e 2,20, respectivamente). Esses resultados revelam uma correlação positiva entre o aumento da condutividade hidráulica e a diminuição da constante dielétrica do líquido, conforme foi verificado por vários autores² para meios argilosos. Para a água, a constante dielétrica é igual a 80,08. Embora tenha sido impossível desenvolver o experimento para um teor de bentonita acima de 20%, pode se observar que a curva localiza-se bem abaixo das curvas para os líquidos orgânicos.

² Cf. Brown e Thomas (1984), Fernandez e Quigley (1985) e Schramm *et al.* (1986).

Utilizando-se os valores da condutividade hidráulica saturada e a equação de Nutting (1930) (Equação 3.10), calcularam-se os valores da permeabilidade do meio poroso composto com frações de: 10, 20, 40, 60, 80 e 100% de bentonita. Tendo em vista que no meio argiloso os valores da permeabilidade variam de acordo com o líquido utilizado, esses dados não serão denominados de permeabilidade intrínseca (k), e sim de permeabilidade (k^*). Na Figura 5.5 são apresentados os valores de k^* no meio poroso composto por bentonita, calculado para todos os líquidos utilizados nos experimentos.

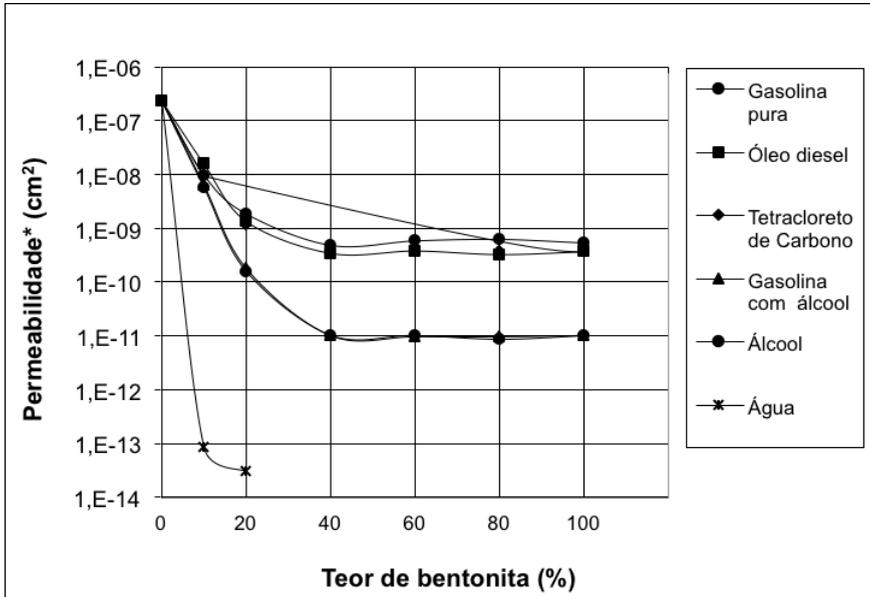
Figura 5.4 – Curvas de condutividade hidráulica *versus* percentual de bentonita por peso



Fonte: Oliveira (2001).

Podem ser verificados, naquela figura, três níveis de valores de permeabilidade distintos entre si. O nível de valores de k^* inferior, representado pela curva da água, de constante dielétrica (ϵ igual a 80,08). Um nível de valores k^* intermediário, obtido para os líquidos orgânicos polares, representados pelo álcool e a gasolina com álcool ($\epsilon = 39,08$ e 9,06, respectivamente), e por último um nível superior de valores k^* , com as curvas obtidas para os líquidos apolares tetracloreto de carbono, óleo diesel e gasolina pura ($\epsilon = 2,20$, 2,13, e 2,07, respectivamente).

Figura 5.5 – Curva de permeabilidade (k^*) medida com os diversos líquidos versus o percentual de bentonita do meio



Fonte: Oliveira (2001).

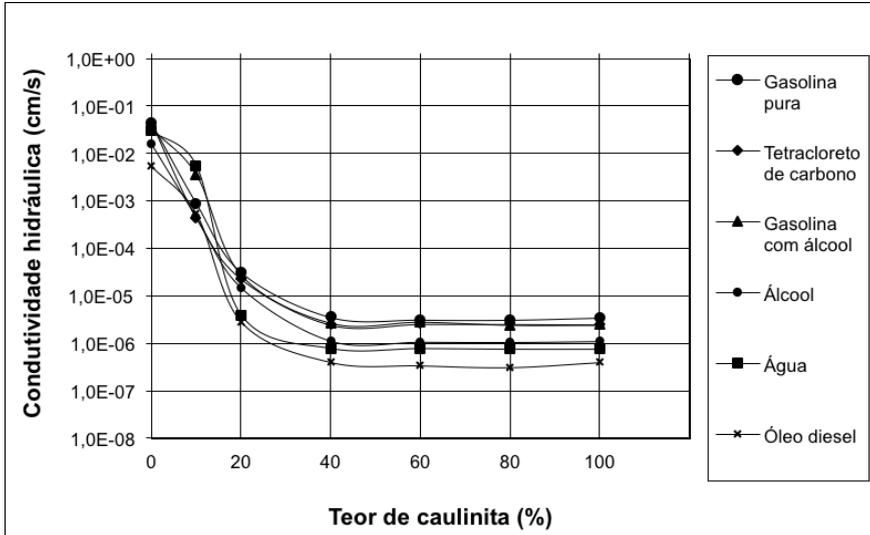
Comparando-se as curvas de permeabilidade na Figura 5.5 com as curvas na Figura 2.7 do item 2.2.3, retirados do trabalho de Fernandez e Quigley (1985), percebe-se uma tendência semelhante àquela encontrada nos experimentos daqueles autores, entre a permeabilidade k^* e a concentração de bentonita, embora elas tenham relacionado a condutividade hidráulica com a razão de vazios ($e = V_{\text{poros}}/V_{\text{sólidos}}$). Portanto, a permeabilidade (k^*) do meio argiloso composto com bentonita para os experimentos realizados neste trabalho varia com a textura do solo e com a propriedade dos líquidos percolantes, com ênfase na constante dielétrica dos líquidos. Em outras palavras, essa permeabilidade (k^*) não tem o mesmo caráter intrínseco como aquela definida para os meios granulares (K), modelado pela equação de Nutting (1930), a qual depende somente das características do meio poroso. Para um mesmo líquido, quanto maior é a fração argila e a superfície específica do solo menor será a permeabilidade desse meio, pois maior será a interação entre o líquido e a superfície do argilomineral.

5.4 Permeabilidade das amostras constituídas de caulinita

A Figura 5.6 apresenta os valores da condutividade hidráulica saturada em meio poroso, composto de areia com diversos percentuais de caulinita, para cada líquido avaliado. Como verificado para o meio poroso composto por bentonita, nas amostras com percentuais de caulinita de 40 a 100%, os valores de K_{sat} ficam quase inalterados, independente do líquido permeante. Isso é dizer que acima do percentual de 40% de argila os finos passam a ser predominantes, e a areia não influencia a hidrodinâmica dos fluidos, significativamente. A Figura 5.6 mostra que as curvas

de condutividade para cada líquido estão mais próximas entre si quando comparadas às curvas obtidas no meio poroso composto de bentonita.

Figura 5.6 – Curvas de condutividade hidráulica medida com diversos líquidos *versus* o percentual de caulinita por peso

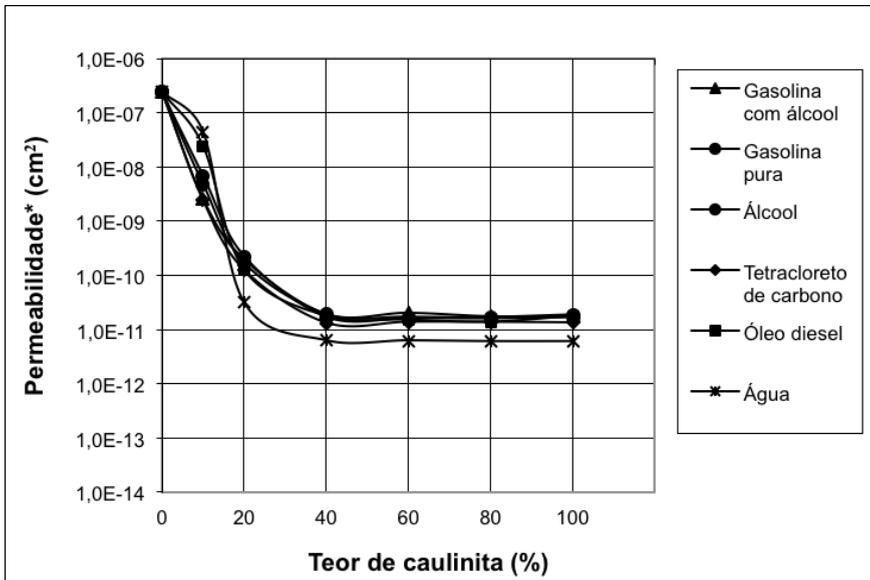


Fonte: Oliveira (2001).

Entretanto, para a caulinita, diferentemente do que se observou para a bentonita, a ordem em que as curvas de condutividade hidráulica aparecem na figura está mais intrinsecamente relacionada com os parâmetros densidade e viscosidade dos líquidos, por meio da mobilidade (ρ/μ), do que com a constante dielétrica do líquido (ϵ), muito provavelmente devido à menor reatividade da superfície deste argilomineral. Observa-se que para o óleo diesel ($\rho/\mu = 0,222$) os valores de K_{sat} são menores que para o álcool e a água ($\rho/\mu = 0,651$ e $1,229$, respectivamente), os quais, por sua vez, são menores que para a gasolina com

álcool, gasolina pura e o tetracloreto de carbono ($\rho/\mu = 1,376; 1,828; e 1,862$, respectivamente). Esses resultados mostram uma correlação direta entre a condutividade hidráulica das amostras com caulinita e a mobilidade (ρ/μ) do líquido, conforme previsto na equação de Nutting (1930), deduzida para meios granulares.

Figura 5.7 – Curva de permeabilidade (k^*) medida com diversos líquidos *versus* o percentual de caulinita do meio



Fonte: Oliveira (2001).

Utilizando-se os valores da condutividade hidráulica saturada, e a equação de Nutting (1930) (Equação 3.10), calcularam-se os valores da permeabilidade do meio poroso composto com frações de: 10, 20, 40, 60, 80 e 100% de caulinita. Com isso, esses dados também serão denomi-

nados de permeabilidade (k^*). A Figura 5.7 mostra as curvas de permeabilidade *versus* o teor de caulinita na amostra para todos os líquidos utilizados.

Quando se comparam as curvas na Figura 5.7 para o meio poroso composto por caulinita, com aqueles da Figura 5.5 para o meio poroso composto por bentonita, nota-se uma sensível diferença entre eles. As curvas de k^* para o meio poroso composto por caulinita estão bem próximas umas das outras, refletindo o fato da caulinita ser bem menos reativa do que a bentonita. Vale lembrar que a capacidade de troca catiônica da caulinita é 8,2 vezes menor que a da bentonita. No entanto, ao se comparar a curva de permeabilidade para as amostras com caulinita percoladas por água e aquelas por líquidos orgânicos, observa-se que elas se separam, com o sistema percolado por água possuindo os menores valores de permeabilidade. Isto deve refletir a influência da polaridade da água, resultando em maior interação com a superfície do argilomineral, levando a caulinita a uma estrutura de menor tamanho de poro e, conseqüentemente, menores valores de permeabilidade k^* .

Comparando-se agora as curvas na Figura 5.7 com aquelas da Figura 5.6, vê-se que a distribuição das curvas de permeabilidade não segue o mesmo padrão das curvas de condutividade hidráulica em função do percentual de caulinita. Isto acontece porque o cálculo da permeabilidade k^* retira o efeito da mobilidade do líquido (ρ/μ), que, entretanto, está inserido na expressão da condutividade hidráulica.

Com o foco no tema discutido acima, Oliveira (2001) demonstrou a ineficiência de proteção do subsolo e da água subterrânea com relação aos combustíveis automotivos como álcool, gasolina e óleo diesel se a impermeabilização de uma área é realizada com um material argiloso e utiliza-se como valor de referência medidas de permeabilidade efetuadas para a água. Por exemplo, nos meios com 20% de bentonita encontrou-se

o coeficiente de permeabilidade à água de 10^{-9} cm/s, e aos orgânicos de até 10^{-4} cm/s, ou seja, diferença de cinco ordens de grandezas (cem mil vezes maiores).

Enquanto a NBR 17505-2:2015 recomenda que a área interna de bacias de contenção (piso e diques) para tanques estacionários de líquidos inflamáveis deve ter coeficiente de permeabilidade máximo variando de 10^{-6} cm/s a 10^{-4} cm/s, referenciados à água a 20 °C, ficou demonstrado que nos meios com 20% de bentonita a condutividade da água foi de 10^{-9} cm/s, enquanto a dos orgânicos foi de até 10^{-4} cm/s, ou seja, uma diferença de cinco ordens de grandeza.

Com base nos resultados deste estudo, recomenda-se cautela no uso do parâmetro "permeabilidade à água" como garantia de eficiência das bacias de contenção de hidrocarbonetos de petróleo, a exemplo das orientações apresentadas pela ABNT NBR 17505-2:2015. Esta recomendação não está limitada às bacias de contenção de bases, terminais e refinarias, mas se estende a qualquer empreendimento que utilize solos argilosos de baixa permeabilidade à água como garantia de permeabilidade aos hidrocarbonetos de petróleo. Alternativamente, orienta-se que sejam realizados ensaios de permeabilidade em laboratório com os solos e com as substâncias químicas de interesse. Os autores também estão trabalhando no desenvolvimento de uma nova formulação matemática para simulação e previsão de derramamentos para obtenção da velocidade de migração da fase livre na zona não saturada do solo. Essa ferramenta auxiliará na determinação do tempo de resposta de planos de contingenciamento ambiental de forma que uma espessura mínima de solo seja contaminada e que a água subterrânea não seja impactada em caso de incidentes.

Capítulo 6

Estudo de caso: terminais de armazenamento de petróleo e derivados

Henry Xavier Corseuil
Carlos José de Amorim Júnior
Marcio Roberto Schneider

Este capítulo apresenta os resultados dos estudos de Avaliação da Eficiência de Impermeabilização de Bacias de Contenção de Terminais de Armazenamento de Petróleo e Derivados, realizados pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) em parceria com a Petrobras (Cenpes e Transpetro), durante o período de 2004 a 2007. Os estudos envolveram coletas de amostras de solos de diques e bases de bacias de contenção de sete terminais de armazenamento de petróleo e derivados, localizados em diferentes regiões do Brasil. A Tabela 6.1 descreve algumas características das instalações de cada terminal e o número de amostras de solo coletadas.

6.1 Propriedades dos solos das bacias de contenção

Tabela 6.1 – Caracterização das instalações e número de amostras de solo coletadas de cada terminal estudado

Terminal	Produtos armazenados nos tanques	Área das instalações (ha)	Área das bacias* (ha)	Número de bacias	Número amostras de solo
A	Diesel, Gasolina, Petróleo e Óleo Combustível	47	13	16	48
B	Diesel e Óleo Combustível	30	5	8	8
C	Álcool, Diesel e Gasolina	12	1	5	22
D	Diesel, Gasolina, Lubrificantes, Nafta e QVA	36	6	11	40
E	Gasolina, Gasóleo e Óleo Combustível	36	9	11	48
F	Álcool Anidro, Álcool Hidratado, Diesel, Gasolina e Óleo Combustível	28	1	6	41
G	Diesel, Diesel Marítimo, Gasolina, Metanol, MTBE, <i>Marine Fuel</i> e Óleo Combustível	24	5	6	37
TOTAL		213	39	63	244

* Áreas úteis de impermeabilização das bacias de contenção, desconsiderando as áreas ocupadas pelos tanques.

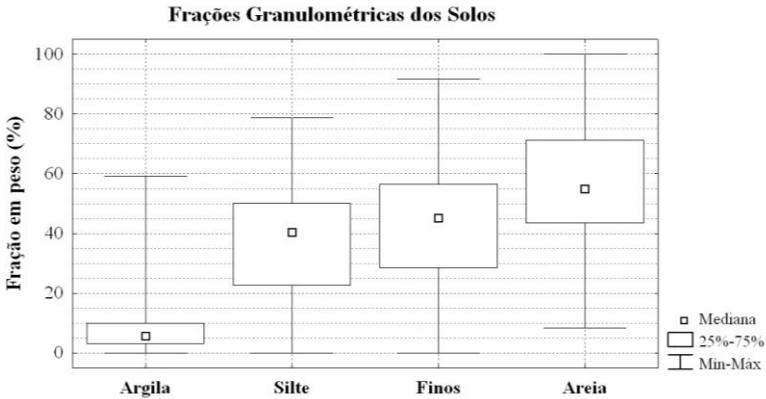
Fonte: elaborada pelos autores.

A caracterização mineralógica dos solos das bacias de contenção foi realizada por meio de análises granulométricas e análises de raios X das 244 amostras de solo deformadas coletadas dentre as 63 bacias de contenção dos sete terminais. Estas análises auxiliaram na determinação da distribuição e quantidades de partículas presentes no solo, e na identificação dos argilominerais que constituem as frações argilosas. Para a avaliação da influência do líquido percolado no valor do coeficiente de permeabilidade foram realizados ensaios de permeabilidade, percolando água e os produtos armazenados nos tanques em amostras indeformadas de solos.

6.1.1 GRANULOMETRIA DOS SOLOS

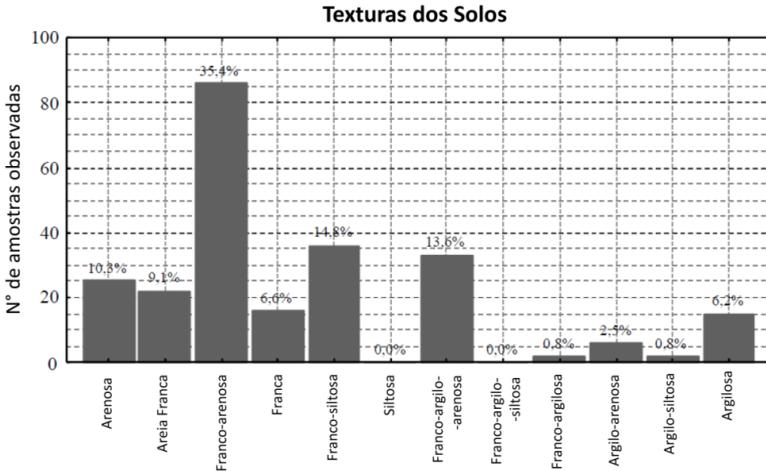
Os solos das bacias de contenção eram constituídos de granulometrias bem distintas. A Figura 6.1 apresenta essa ampla distribuição das frações granulométricas nas amostras. A fração de areia foi predominante entre as amostras, sendo superior à fração de finos. Algumas amostras apresentaram valores extremos de frações de areia, desde 10% até próximos a 100%. Os valores das frações de argila foram baixos, com algumas amostras apresentando frações discrepantes, onde os valores variaram de 0% a 59%. A diversidade de solos nas bacias de contenção também é representada pelos tipos de texturas, conforme apresentado na Figura 6.2.

Figura 6.1 – Resultados das análises granulométricas gerais para os terminais



Fonte: elaborada pelos autores.

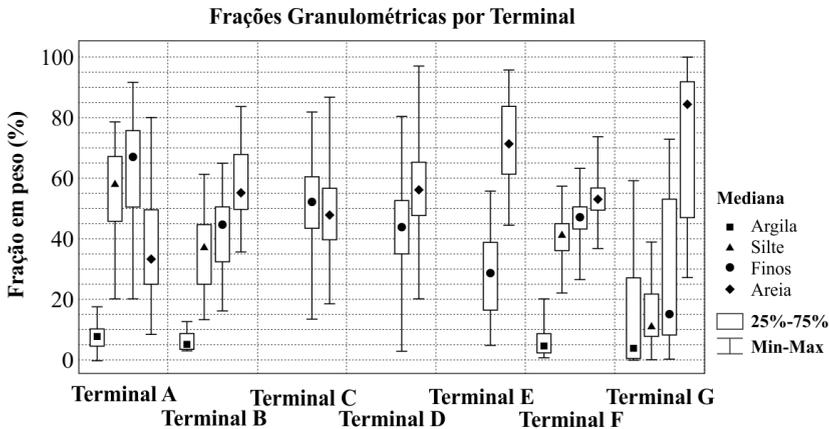
Figura 6.2 – Frequência de amostras de solos observadas em relação à textura do solo



Fonte: elaborada pelos autores.

As texturas leves (arenosa, areia franca e franco-arenosa) tiveram grande predominância sobre as texturas médias (franca, franco-siltosa, siltosa, franco-argilo-arenosa) e pesadas (franco-argilo-siltosa, franco-argilosa, argilo-arenosa, argilo-siltosa e argilosa), com destaque para os solos franco-arenosos. As texturas pesadas tiveram baixa frequência nos solos, predominado basicamente a textura argilosa. Não ocorreram amostras com textura siltosa, já que esses são solos pouco comuns em território brasileiro. Verificou-se também que cada terminal apresentou grande variação de solos constituintes das bacias de contenção. Como exemplo cita-se o Terminal A, que apresentou amostras com fração de areia variando de 8% a 80%. Além disso, cada terminal teve uma distribuição específica de granulometria e textura (Figuras 6.3 e 6.4).

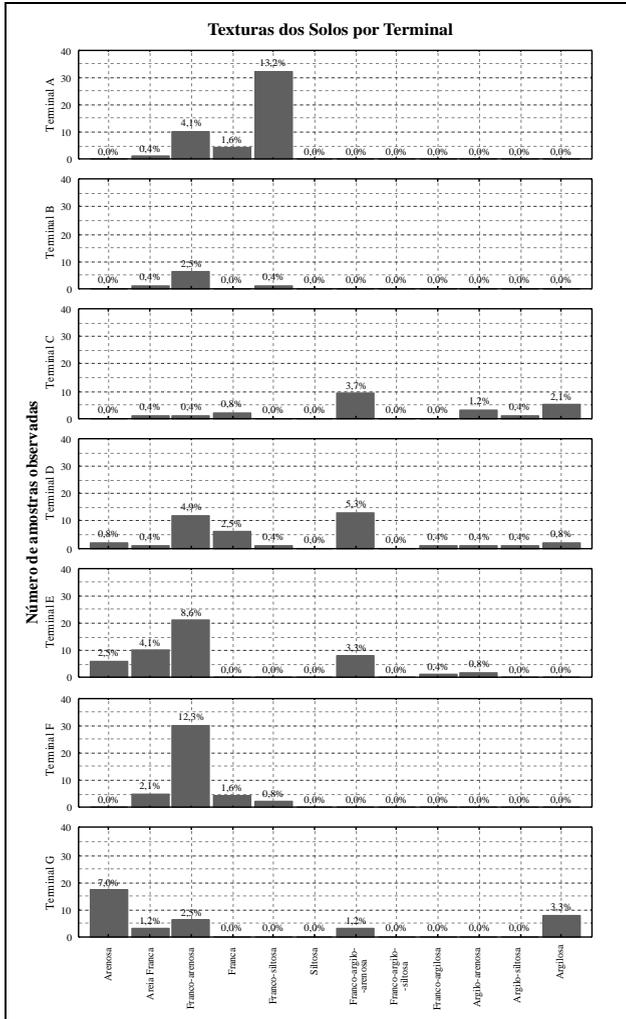
Figura 6.3 – Resultados das análises granulométricas gerais categorizadas por terminal



Nos ensaios de granulometria das amostras não foram quantificadas separadamente as frações de finos em argila e silte, mas sim a soma total das duas frações.

Fonte: elaborada pelos autores.

Figura 6.4 – Distribuição de frequências de textura das amostras de solo discriminadas por terminal



Fonte: elaborada pelos autores.

Os terminais C e D apresentaram as maiores variações de textura dos solos, predominando a textura franco-argilo-arenosa. O Terminal A foi o único em que prevaleceu a fração de silte, tendo como consequência maior frequência de solos com textura franco-siltosa. Nos demais terminais a fração de areia foi predominante. Predominou a textura franco-arenosa nos terminais D, E e F, e arenosa no Terminal G. Os terminais E e G apresentaram as frações granulométricas medianas de areia superiores a 70%. Os solos de textura argilosa concentraram-se principalmente no Terminal G. Essa variedade de solos entre os terminais pode ser decorrente da utilização de solos locais (autóctones) na construção das bacias de contenção. No Terminal G também foram identificados tipos de solos bem distintos constituindo os diques e bases das bacias de contenção. As Figuras 6.5 e 6.6 ilustram, respectivamente, a distribuição das granulometrias e as texturas dos solos do Terminal G, categorizadas em amostras da base e do dique de contenção. As bases eram formadas basicamente por solos arenosos, construídos a partir do solo existente no local. Já os diques de contenção eram formados por solos argilosos, pois estes facilitam a estruturação dos taludes.

6.1.2 ARGILOMINERAIS PRESENTES NOS SOLOS DAS BACIAS DE CONTENÇÃO

Os argilominerais identificados nas análises de raios X foram: caulinita, illita, vermiculita, interestratificado illita/esmectita (I/S), quartzo, feldspato alcalino, gipso, plagioclásio, esmectita, gibbsita, anatásio, goethita, clorita, sepiolita e talco. A caulinita e a illita estavam presentes em praticamente todos os solos das bacias de contenção. Dentre os argilominerais detectados, esmectita, I/S e vermiculita são considerados os mais

expansivos na presença de água ou moléculas polares. Em 65% das amostras foram detectados argilominerais com características expansivas (Tabela 6.2).

Tabela 6.2 – Frequência de solos e argilominerais expansivos presentes em cada terminal

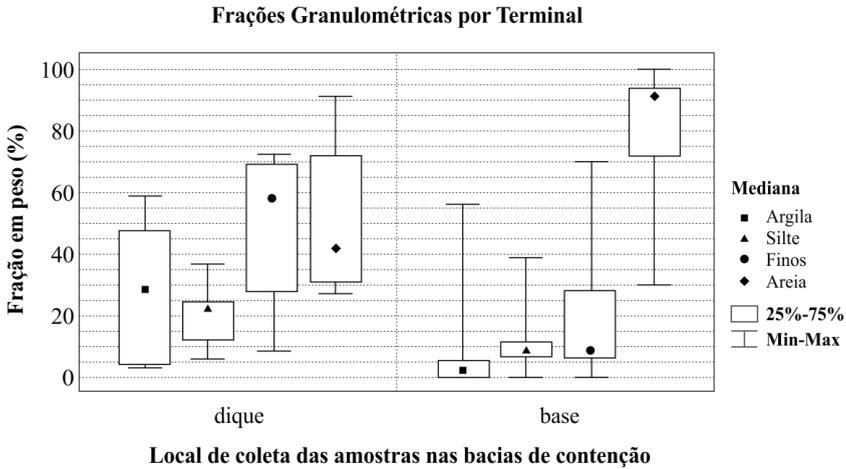
Terminal	Nº de amostras	Solos expansivos	Vermiculita	I/S	Esmectita
Geral	244	65,2%	50,4%	28,3%	2,9%
A	48	66,7%	66,7%	0,0%	0,0%
B	8	62,5%	12,5%	1,2%	50,0%
C	22	100%	4,5%	100%	0,0%
D	40	95,0%	92,5%	95%	0,0%
E	48	39,6%	29,2%	10,4%	2,0%
F	41	41,5%	36,6%	4,9%	0,0%
G	37	67,6%	62,2%	5,4%	5,4%

Fonte: elaborada pelos autores.

A esmectita foi detectada em somente 3% das amostras, principalmente associada aos solos do Terminal B. A presença da esmectita é um dos fatores de maior influência na expansibilidade de solos. Já os difratogramas de raios X identificaram a presença do argilomineral I/S em 28% das amostras, presente principalmente nos solos das bacias dos terminais C e D. O I/S apresenta certo grau de expansibilidade em função da presença da esmectita no interestratificado, no entanto menor que a da esmectita. A vermiculita foi detectada em 50% das amostras. Com exceção dos terminais B e C, a vermiculita se apresentou com bastante

frequência nos solos dos terminais. A expansão da vermiculita também é mais limitada que a da esmectita.

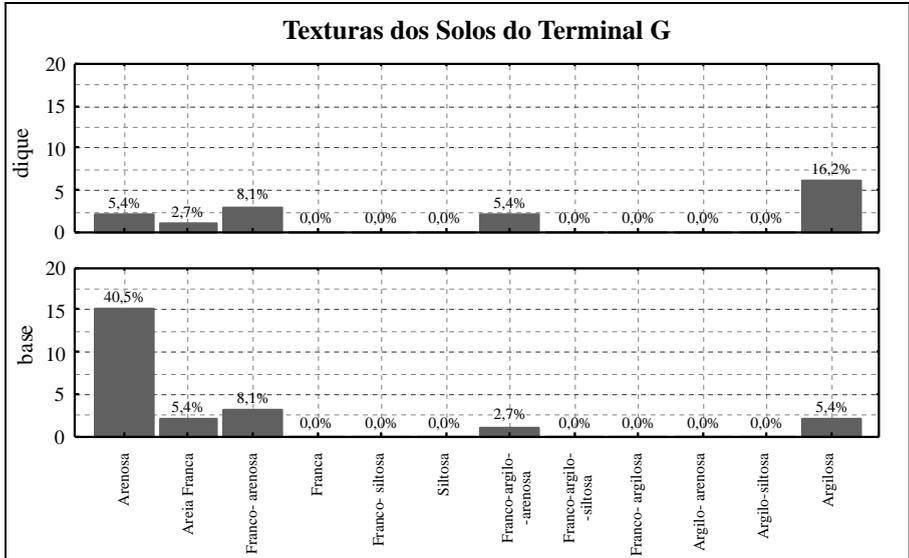
Figura 6.5 – Resultados das análises granulométricas dos solos do Terminal G, categorizado em amostras coletadas nas bacias de contenção



Fonte: elaborada pelos autores.

Como discutido no Capítulo 5, item 1.21, solos argilosos contendo argilominerais expansivos podem apresentar coeficientes de permeabilidade aos líquidos orgânicos aproximadamente cinco ordens de grandeza (10^5) maiores do que os valores dos coeficientes de permeabilidade medidos com água. No entanto, mesmo a presença de argilominerais pouco expansivos, como a caulinita, pode influenciar significativamente nos valores de permeabilidade à água e a produtos orgânicos.

Figura 6.6 – Distribuição de frequência de texturas das amostras de solo do Terminal G, categorizada em amostras coletadas nas bacias de contenção



Fonte: elaborada pelos autores.

6.1.3 COEFICIENTE DE PERMEABILIDADE NOS SOLOS DAS BACIAS DE CONTENÇÃO

Das 244 amostras de solo indeformado coletadas das bacias de contenção, foram determinados coeficientes de permeabilidade (K) referenciados aos produtos em 240 delas, e à água em 158 amostras, sendo que em 112 amostras determinou-se o coeficiente de permeabilidade tanto ao produto quanto à água (valores de K pareados). Esses ensaios de permeabilidade foram realizados à temperatura ambiente média de 25 °C, com desvio padrão de ± 3 °C. Algumas propriedades físico-químicas dos

produtos utilizados nos ensaios de permeabilidade estão apresentadas na Tabela 6.3. Os coeficientes de permeabilidade apresentaram grande variação (cinco ordens de grandeza), variando de 1×10^{-8} cm/s a 5×10^{-3} cm/s. Essa variação é principalmente causada pelas diferentes características físico-químicas dos líquidos percolados nos ensaios, bem como pela diversidade mineralógica dos solos das bacias de contenção, como discutido no item 4.6, por meio das distribuições granulométricas, e nos itens 2.2.1 e 4.7, com a presença dos argilominerais expansivos.

Tabela 6.3 – Propriedades dos produtos percolados nos ensaios de permeabilidade

Tipo ^(a)	Nº de amostras	Produto	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade Dinâmica (Cp) ^(c)	Mobilidade (ρ/μ)	Constante Dielétrica ϵ (-)
Água	158	Água ^(b)	1,00 a 29 °C	0,8 a 29 °C	1,23 a 29 °C	80,08
Leves	57	Gasolina	0,73 a 29 °C	0,40 a 29 °C	1,83 a 29 °C	2,07
	9	Nafta	0,72 a 20 °C	0,97 a 25 °C	0,74 a 25 °C	-
	15	Etanol	0,81 a 29 °C	1,24 a 29 °C	0,65 a 29 °C	39,08
	6	MTBE	0,70 a 20 °C	0,35 a 20 °C	2,00 a 20 °C	2,60
	1	Querosene	0,82 a 20 °C	0,70 a 20 °C	1,17 a 15 °C	2,50
	89	Diesel	0,83 a 29 °C	3,75 a 29 °C	0,22 a 29 °C	2,13
	4	Lubrificante	0,90 a 20 °C	2,00 a 20 °C	0,45 a 20 °C	-
Pesados	6	Petróleo	0,81 a 20 °C ¹	1×10^3 a 20 °C ²	8×10^{-4} a 20 °C	-
	46	Óleo Combustível	1,04 a 20 °C	923 a 50 °C	1×10^{-3} a 50 °C	-
	7	Gasóleo	0,85 a 20 °C	923 a 50 °C	9×10^{-4} a 50 °C	-

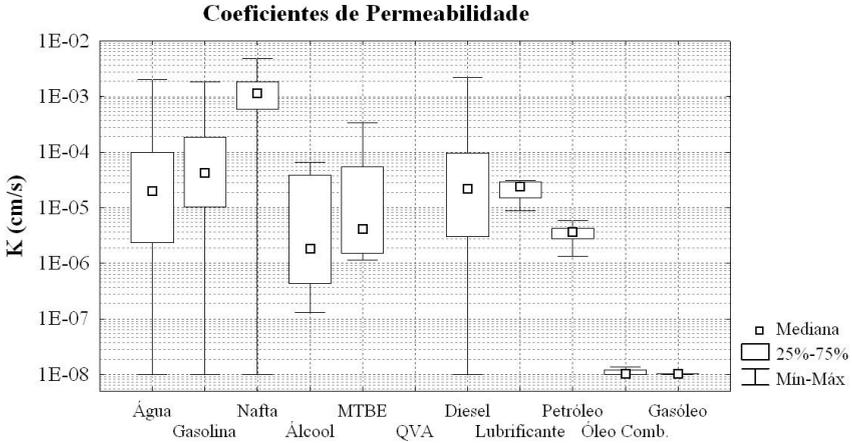
^(a) Produtos leves e pesados são classificados segundo a densidade e a viscosidade;

^(b) Não armazenada no terminal, utilizada nos ensaios de permeabilidade;

^(c) 1cP = centiPoise = 10^{-2} Poise; Poise = g/(cm.s).

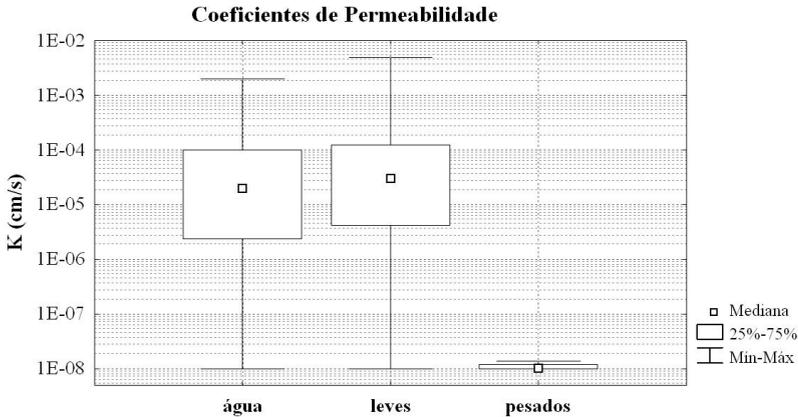
Fonte: Amorim Júnior (2007).

Figura 6.7 – Resultados dos coeficientes de permeabilidade (K), individualizados pelos líquidos percolados



Fonte: elaborada pelos autores.

Figura 6.8 – Resultados dos coeficientes de permeabilidade (K), categorizados pelo tipo de produto percolado (água, leves e pesados)



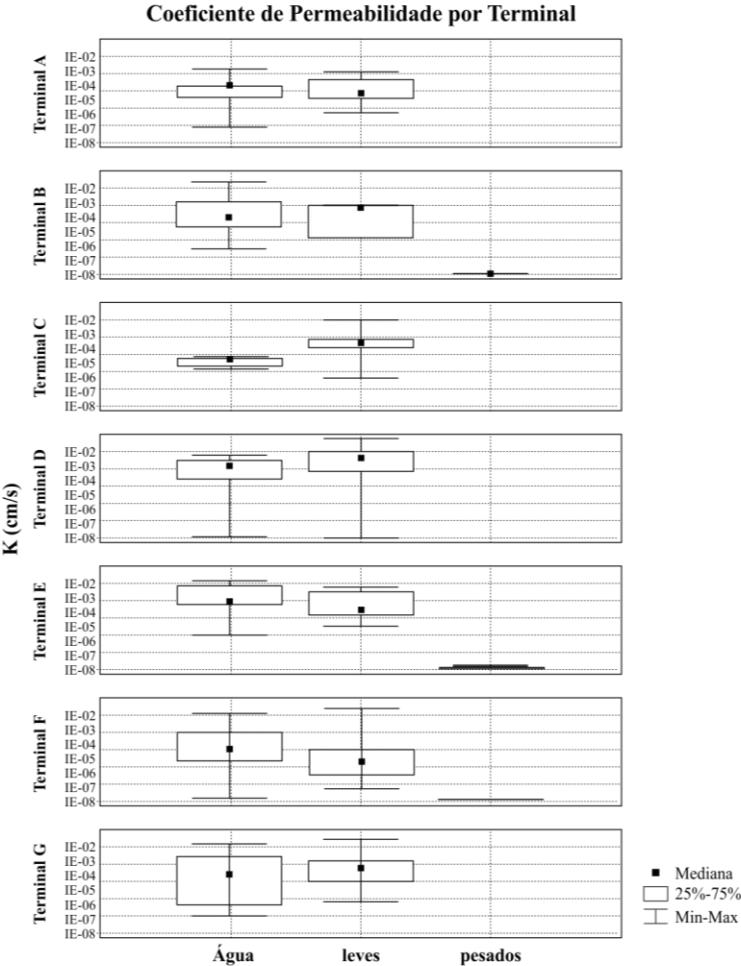
Fonte: elaborada pelos autores.

Os coeficientes de permeabilidade aos produtos leves tenderam a valores na mesma ordem de grandeza que à água (10^{-6} a 10^{-4} cm/s), com algumas variações, como mostra a Figura 6.7. Já os coeficientes de permeabilidade aos produtos pesados, como óleo combustível e gasóleo, devido à elevada viscosidade, não apresentaram valores superiores a 10^{-8} cm/s, sendo esses sempre muito inferiores aos produtos leves e à água.

Na Figura 6.8, em que os dados foram agrupados em água, produtos leves e pesados, os valores de coeficientes de permeabilidade à água e aos produtos leves seguiram uma tendência bem semelhante (mediana na ordem de 10^{-5} cm/s), com os produtos leves apresentando uma distribuição de dados ligeiramente superior ao da água. Em mais de 60% das amostras percoladas por água e produtos leves, o coeficiente de permeabilidade ao produto foi maior que o da água. Com isso, destaca-se a importância de se considerar o produto armazenado ao se definir a eficiência de impermeabilização de uma bacia de contenção.

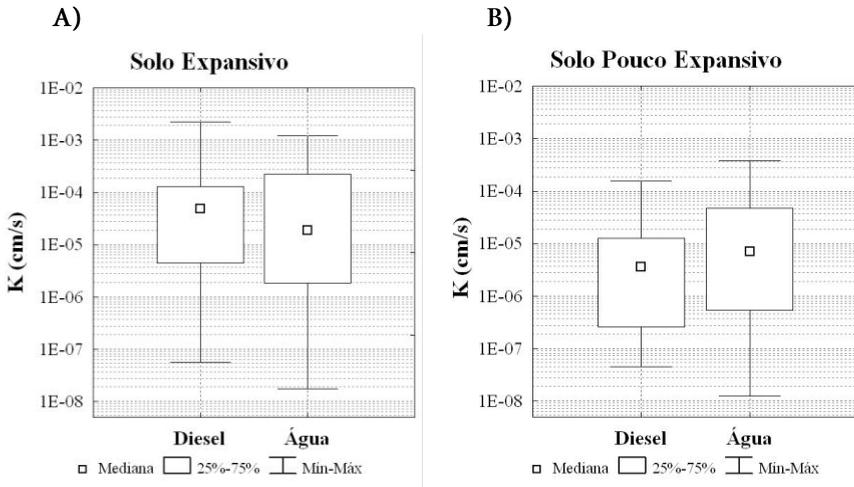
Os resultados dos coeficientes de permeabilidade (K) para os terminais C, D e G indicam que a distribuição dos dados de K dos produtos leves tendeu a valores maiores do que os da água. (Figura 6.9). No entanto, devido aos diferentes tipos de solos e de produtos armazenados em cada terminal, nos demais terminais essa tendência não foi observada. No Terminal A os resultados de permeabilidade à água e aos produtos leves apresentaram a mesma tendência de distribuição de dados, com seus valores de mediana bem aproximados. Além disso, nos terminais B, E e F as distribuições dos dados dos coeficientes de permeabilidade à água tenderam a ser maiores que aos produtos leves. Esses resultados reforçam o conceito errôneo do uso do coeficiente de permeabilidade à água como parâmetro mais seguro para cenários genéricos, pois cada bacia de contenção tem sua especificidade de solo, bem como diferentes tipos de produtos armazenados, podendo apresentar comportamento bem distinto ao da água.

Figura 6.9 – Resultados dos coeficientes de permeabilidade (K) à água e aos produtos leves, categorizados por terminal



Fonte: elaborada pelos autores.

Figura 6.10 – Resultados dos coeficientes de permeabilidade dos solos percolados tanto por diesel quanto por água



A) Solo contendo argilominerais expansivos; B) Solo contendo argilominerais pouco expansivos.

Fonte: elaborada pelos autores.

A presença de argilominerais no meio poroso pode ter grande influência nos valores de permeabilidade em solos permeados por água e produtos orgânicos. A Figura 6.10-A apresenta os resultados pareados dos coeficientes de permeabilidade ao diesel e à água de solos constituídos por argilominerais com características expansivas, como esmectita, illita/esmectita e/ou vermiculita. A distribuição dos coeficientes de permeabilidade à água tendeu a valores inferiores aos do diesel. Como a polaridade da água (80,08) é muito superior à do diesel (2,13), os argilominerais se expandem com mais intensidade quando percolados por água. Mesmo a mobilidade da água (1,23) sendo maior que a mobilidade

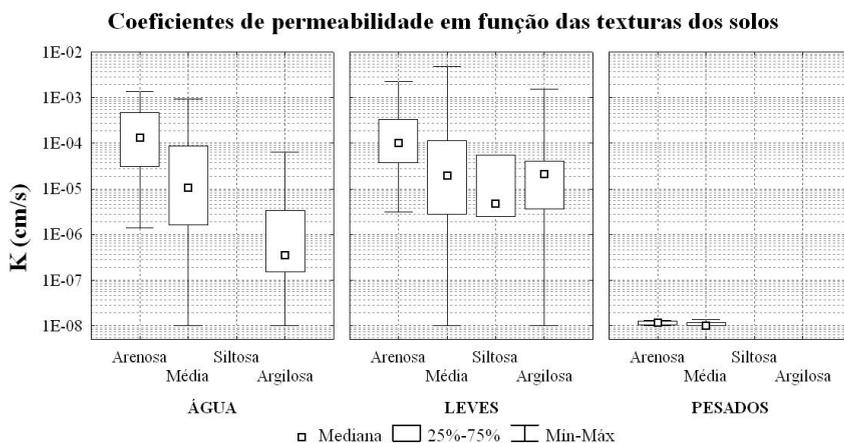
do diesel (0,22), o efeito da redução da permeabilidade do solo causado pela expansão dos argilominerais à água preponderou sobre o efeito da mobilidade. Já nos solos contendo argilominerais com características pouco expansivas não foi possível verificar a influência nos valores de permeabilidade em solos permeados por água e produtos orgânicos, como ilustra a Figura 6.10-B. Como esses solos possuem baixo poder de expansão, e a água é mais móvel que o diesel, a distribuição dos dados de coeficiente de permeabilidade à água tendeu a valores superiores aos dados pareados de diesel.

De maneira geral, solos argilosos expansivos compactados usados em bacias de contenção como medida de impermeabilização podem atingir facilmente valores baixos de coeficiente de permeabilidade à água devido ao fenômeno de expansividade. No entanto, em caso de derramamento na bacia, os líquidos orgânicos tenderão a migrar mais rápido que a água no solo, pois não são reativos ao meio poroso. Como consequência, a conformidade das bacias de contenção com normas que utilizam a água como líquido de referência ao coeficiente de permeabilidade não garante a efetiva impermeabilização em casos de armazenagem de líquidos orgânicos.

A textura do solo depende da proporção de areia, silte, ou argila na sua composição, e representa as características de forma, dimensão e arranjo das partículas no meio poroso. Além disso, é uma propriedade do solo que apresenta bastante correlação com o coeficiente de permeabilidade. Nos resultados apresentados na Figura 6.11, verifica-se que os coeficientes de permeabilidade nos solos percolados por água tendem a valores menores à medida que a textura do solo passa de arenosa a argilosa. Com exceção dos solos com textura argilosa, os valores dos coeficientes de permeabilidade aos produtos leves apresentaram comportamento semelhante à água. Ao contrário do que ocorre com a água, os

líquidos orgânicos não causam expansão nas argilas, além de favorecerem a formação de estruturas no meio poroso tais como os tactoides, que facilitam a passagem dos líquidos. Com isso, os dados de permeabilidade aos produtos leves tenderam a valores semelhantes aos solos de textura média e siltosa.

Figura 6.11 – Resultados dos coeficientes de permeabilidade (K), categorizados tanto pelo tipo de produto percolado (água, leves e pesados) quanto pela textura do solo



Fonte: elaborada pelos autores.

Com os resultados apresentados na Figura 6.11, conclui-se que tanto os solos médios quanto os argilosos podem ter a mesma eficiência de impermeabilização quando o líquido de referência é o produto leve. Vale salientar que os solos médios representam 68% das amostras de solos dos terminais analisados. Além disso, nos solos percolados por produtos pesados a textura não foi um fator determinante no valor do coeficiente de permeabilidade. Devido à elevada viscosidade dos produtos

pesados, independentemente do tipo de textura do solo, o coeficiente de permeabilidade resultou na ordem de 10^{-8} cm/s, ou seja, para qualquer tipo de solo percolado os produtos pesados apresentaram baixo potencial de migração.

Os resultados desses estudos com amostras reais coletadas em bacias de contenção de terminais de armazenamento corroboram com os dados da literatura, demonstrando que os valores dos coeficientes de permeabilidade variam em função da mobilidade e da polaridade do líquido percolado, bem como da estrutura do solo e do teor de argilo-minerais presentes na sua constituição. Com isso, verificou-se que os critérios de impermeabilização de bacias de contenção estabelecidos pela Norma Brasileira NBR 17505-2:2015, baseados unicamente no coeficiente de permeabilidade referenciado à água, não são adequados para a tomada de decisão de sistemas de gestão ambiental de terminais de armazenamento. A conformidade de uma bacia de contenção em relação à norma supracitada pode pôr em risco de contaminação áreas sensíveis no entorno dos terminais, como solos e recursos hídricos subterrâneos e superficiais, em casos de derramamentos de produtos leves. No entanto, para as bacias de contenção de tanques armazenando produtos escuros, o emprego direto das normas pode levar ao dimensionamento superestimado dos sistemas de impermeabilização, exigindo gastos de recursos financeiros em áreas de baixo potencial de contaminação.

Com base em todos os estudos aqui apresentados, pode-se concluir que a avaliação da eficiência de impermeabilização das bacias de contenção não deve ser realizada em um critério único como, por exemplo, o coeficiente de permeabilidade, mas sim considerando as especificidades de cada local. Ou seja, devem ser avaliados: propriedades do solo, tipo de produto armazenado, geometria dos diques, profundidade do lençol freático, proximidade de corpos hídricos e áreas sensíveis, tempo de

resposta do plano de contingência do terminal para atender cenários acidentais de derramamentos, e probabilidade de ocorrência de eventos de derramamentos. Essas medidas tornam as tomadas de decisões sobre impermeabilizações mais flexíveis, possibilitando uma melhor alocação de recursos técnicos e econômicos nas áreas com real potencial de contaminação.

Capítulo 7

Exemplo de aplicação: avaliação da eficiência de impermeabilização de bacias de contenção

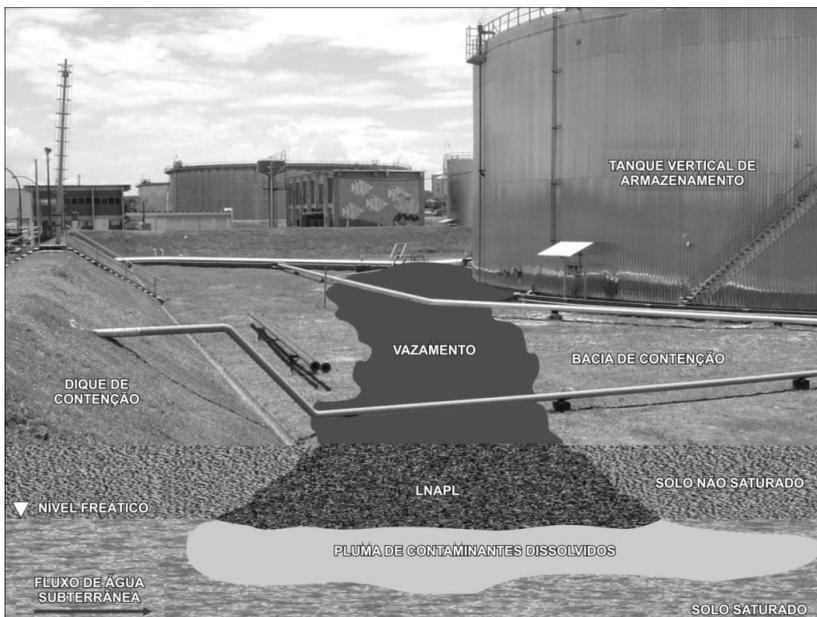
Henry Xavier Corseuil
Carlos José de Amorim Júnior
André Moreira de Souza Filho
Marcio Roberto Schneider

7.1 Critérios para a impermeabilização de bacias de contenção

As bacias de contenção geralmente são amplas estruturas, construídas com áreas superficiais de impermeabilização na ordem de hectares, em que, em casos de derramamentos superficiais de líquidos orgânicos provenientes de tanques verticais ou dutos, grandes volumes de solo podem ser impactados. Essas áreas impactadas podem ser um perigo potencial à saúde humana e ao meio ambiente, além de exigirem altos custos de remediação.

Em casos de vazamentos o produto escoar e se acumula na superfície da bacia de contenção. Dependendo do volume derramado forma-se uma coluna líquida do produto sobre a superfície da bacia, a qual é limitada pela altura do dique de contenção. Uma fração menor do produto se transfere para a atmosfera, se o composto for volátil, e o restante pode se infiltrar através da zona não saturada do solo até alcançar o lençol freático. Os produtos imiscíveis de densidade relativa menor que a da água (LNAPL), inicialmente, tenderão a permanecer nessa região próxima à zona de flutuação do lençol freático. Em função da variação do nível do lençol freático ocorrerá o espalhamento vertical do produto configurando o chamado “modelo de distribuição vertical do LNAPL”. A mobilidade horizontal da fase livre somente ocorrerá se houver saturação, gradiente hidráulico e porosidade efetiva suficientes para geração de transmissividade do LNAPL no meio poroso. O contato do LNAPL com o fluxo contínuo da água subterrânea, dependendo da fração volumétrica e da solubilidade aquosa dos hidrocarbonetos constituintes do produto, determinará a dissolução de contaminantes na água subterrânea. A variação espacotemporal da concentração dos contaminantes dissolvidos na água subterrânea ocorre em função dos mecanismos de transportes (advecção, dispersão, volatilização e sorção) e da transformação (biodegradação). No caso de contaminação da água subterrânea, a total reabilitação da área contaminada pode se tornar muito mais onerosa e levar anos ou décadas para acontecer, dependendo da complexidade e magnitude do impacto. A contaminação da subsuperfície por derramamentos de petróleo e derivados em bacias de contenção de terminais de armazenamento pode ser ilustrada na Figura 7.1.

Figura 7.1 – Contaminação da subsuperfície por derramamentos de petróleo e derivados em bacias de contenção de terminais de armazenamento



Fonte: Amorim Júnior (2007).

Devido aos custos elevados do processo para a recuperação de uma área impactada, a tomada de decisão sobre as metas de remediação deve sustentar como base os resultados obtidos em Avaliações de Risco à Saúde Humana e ao Meio Ambiente. Dentro de um processo decisório, a avaliação de riscos fornece o embasamento científico necessário para a tomada de decisões que priorizem as áreas a serem remediadas em função do risco admissível para o local. De acordo com essa abordagem, os recursos financeiros disponíveis podem ser utilizados em função do risco que cada área representa à saúde humana e ao meio ambiente. Assim, a

avaliação de risco é uma importante ferramenta no gerenciamento ambiental de áreas de armazenamento de combustíveis, utilizada para determinação do risco potencial para a saúde humana e para o meio ambiente, antes mesmo da ocorrência de derramamento, auxiliando a definição de planos de contingência e emergência (PEDROZO *et al.*, 2002).

A principal regulamentação norte-americana referente à impermeabilização de bacias de contenção, o Registro Federal 40 CFR 112 de 2002 da Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA), estabelece que as bacias de contenção (piso e diques laterais) devem ser “suficientemente impermeáveis” para conter os derramamentos dos compostos armazenados nos tanques. A USEPA (2013) não especifica critérios máximos de permeabilidade ou tempo de retenção para definir o requisito “suficientemente impermeável” às bacias de contenção. O documento referido sugere que as bacias de contenção devem reter os produtos derramados por tempo suficiente para que medidas emergenciais sejam tomadas, sem o comprometimento de recursos hídricos superficiais, subterrâneos e demais áreas sensíveis. Assim, a USEPA permite ao gerente/operador flexibilidade em projetar o melhor sistema de contenção para prevenir contaminações, tomando como base, além da boa prática de engenharia, as propriedades dos produtos armazenados e as especificidades dos locais. A adequação do solo como material impermeabilizante para as bacias de contenção pode depender das propriedades dos produtos armazenados nos tanques e do tipo de solo empregado na contenção. O solo compactado do local pode ser impermeável a derramamento de líquidos viscosos como cimento asfáltico líquido ou óleo combustível, mas não ser adequado a conter gasolina.

O conhecimento da hidrodinâmica do LNAPL em solos não saturados é de grande importância para o gerenciamento ambiental de instalações que produzem, transformam e coletam esses produtos orgâ-

nicos, cuja presença no meio ambiente, em caso de acidentes, pode causar danos à saúde humana e ao equilíbrio ecológico dos sistemas naturais. Os estudos dos cenários de previsão da migração do LNAPL na zona não saturada dos solos das bacias de contenção podem ser excelentes ferramentas no auxílio da avaliação do risco potencial de contaminação da área em casos de derramamentos de produtos derivados de petróleo. Para os terminais de armazenamento de petróleo e combustíveis, o plano de contingência deve compor um conjunto de procedimentos e ações que busquem evitar ou minimizar impactos ambientais, promovendo a alocação adequada de recursos humanos, materiais e equipamentos complementares de prevenção e combate da poluição (ITOPF, 2007). Em caso de vazamento ou derramamento de produtos em uma bacia de contenção, o tempo previsto em um plano de contingência para conter e remover o produto livre da superfície da bacia é chamado de tempo de resposta. Conhecendo-se o tempo de resposta e o cenário de previsão de migração dos produtos na zona não saturada das bacias de contenção, estima-se a profundidade de solo que poderá ser contaminado em cada bacia, em caso de derramamento, até serem tomadas as providências cabíveis. Isso permite avaliar a eficiência da impermeabilização das bacias de contenção associado ao risco ambiental em casos de derramamentos.

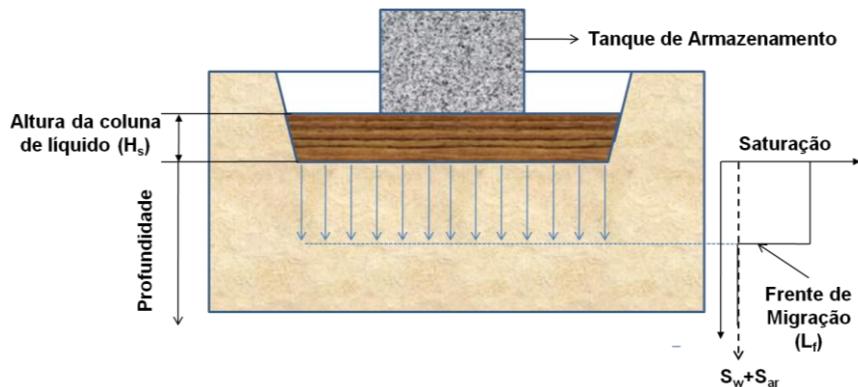
7.2 Exemplo de aplicação

Neste tópico é exemplificada a avaliação da eficiência de impermeabilização de uma bacia de contenção, considerando as especificidades do local. A bacia de contenção escolhida apresenta tanques com capacidade de armazenagem de produtos como gasolina, diesel e óleo combustível, com solo característico de textura média, e com umidade de campo. O estudo do transporte dos derivados de petróleo na subsuper-

fície permite avaliar seu potencial de contaminação aos solos e águas subterrâneas em casos de derramamentos. As simulações da migração dos LNAPLs na zona não saturada do solo foram realizadas por meio do modelo matemático de projeção HSSM (Hydrocarbon Spill Screening Model), módulo KOPT (Kinematic Oily Pollutant Transport), disponibilizado pela USEPA (CHARBENEAU *et al.*, 1995). O modelo HSSM foi empregado por ser a ferramenta computacional mais utilizada nos EUA para a simulação da migração vertical dos combustíveis na zona não saturada.

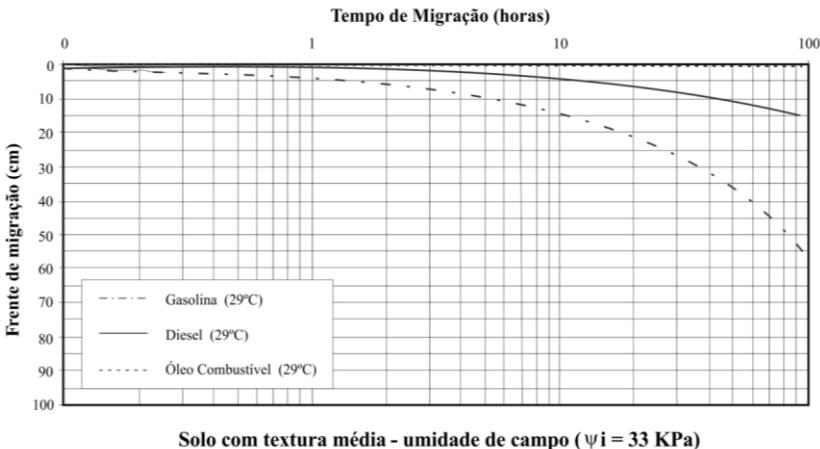
A previsão da contaminação na subsuperfície é uma ferramenta fundamental para auxiliar no dimensionamento de planos de contingência de áreas com risco de vazamentos e derramamentos de derivados de petróleo. A Figura 7.2 apresenta de modo esquemático a forma conceitual do cenário e como o modelo HSSM interpreta a frente de migração e o perfil de saturação ao longo da zona não saturada.

Figura 7.2 – Cenários simulados com perfil de infiltração utilizado no modelo HSSM, exemplificando os conceitos de frente de migração empregados



Fonte: elaborada pelos autores.

Figura 7.3 – Curva de migração da gasolina, diesel e óleo combustível na zona não saturada do solo da bacia de contenção 2 do Terminal G, na condição de umidade inicial igual à capacidade de campo



Fonte: elaborada pelos autores.

A Figura 7.3 apresenta as curvas de migração da gasolina, diesel e óleo combustível na zona não saturada do solo da bacia de contenção, na condição de umidade inicial do solo igual à capacidade de campo (teor de umidade que permanece no solo após um longo período de drenagem gravitacional). As mobilidades dos líquidos orgânicos foram predominantes na definição das curvas de migração, em que a gasolina migrou mais rápido, seguida pelo diesel, e por último pelo óleo combustível. Considerando um tempo de resposta médio de quatro dias (96 horas) em planos de contingência de terminais de armazenamento, por meio das simulações da migração dos derivados de petróleo, verifica-se que em derramamentos na bacia de contenção cerca de 60 cm de solo seriam contaminados com gasolina e 20 cm com diesel. O conhecimento do

potencial de migração dos derivados de petróleo na subsuperfície auxilia a gerência do terminal na tomada de decisão sobre a necessidade de melhoria da eficiência de impermeabilização da bacia de contenção. Por meio da curva de migração pode-se verificar que o óleo combustível, devido à alta viscosidade, não apresenta potencial de contaminação no solo, pois este migraria menos de 1 cm em 96 horas.

É muito importante observar que o modelo HSSM pode subestimar o alcance do contaminante em cenários que apresentem solos com alto teor de argila expansiva, pois sua formulação matemática não contempla a influência da constante dielétrica dos fluidos sobre o transporte vertical do LNAPL. Dessa forma, a sua aplicação depende da realização de testes específicos de caracterização do solo das bacias de contenção para os produtos orgânicos armazenados nos tanques.

Com o objetivo de garantir a proteção ambiental em áreas de armazenamento de combustíveis, os órgãos de controle ambiental brasileiros recomendam no processo de licenciamento ambiental que sejam seguidas as orientações da ABNT NBR 17505-2:2015. Essa norma recomenda que a área interna de bacias de contenção (piso e diques laterais) de tanques estacionários de líquidos inflamáveis tenha coeficiente de permeabilidade máximo variando de 10^{-6} cm/s a 10^{-4} cm/s, referenciados à água (20 °C). Contudo, a avaliação da eficiência de impermeabilização de uma bacia de contenção não deve ser baseada exclusivamente na permeabilidade à água, como orienta a referida norma, pois as especificidades do solo e do produto armazenado influenciam diretamente a propagação vertical dos contaminantes na zona não saturada. Como foi evidenciado no Capítulo 6, em solos argilosos expansivos de bacias de contenção, a permeabilidade pode ser até cem mil vezes maior que a da água, o que implica o aumento da taxa de transporte vertical do LNAPL.

Para uma bacia de contenção que não atenda aos critérios de impermeabilização exigidos pela norma NBR 17505-2:2015, a principal medida mitigadora para adequá-la à norma seria a redução do coeficiente de permeabilidade à água ao nível exigido. Esse requisito seria alcançado por meio da aplicação de tecnologias convencionais de impermeabilização, tais como aterro e compactação de solo argiloso expansivo, concretagem, geomembranas, entre outras. No entanto, a execução de tecnologias de impermeabilização como medida mitigadora, tendo como critério de tomada de decisão a permeabilidade à água, pode acarretar elevados custos e ainda não garantir a real preservação ambiental. Além disso, essas medidas podem gerar desperdício de recursos financeiros em áreas que não oferecem risco de contaminação como, por exemplo, em bacias de armazenamento de óleo combustível de baixíssima mobilidade no meio ambiente.

Para melhorar a eficiência de impermeabilização de uma bacia de contenção podem ser implementadas algumas medidas mitigadoras alternativas, como: (i) alterar as características do solo local a fim de reduzir o poder de migração do produto armazenado na bacia de contenção; (ii) substituir o produto armazenado na bacia em uma área de maior risco por um produto de menor mobilidade; (iii) investir em estruturas do plano de contingenciamento a fim de reduzir o tempo de resposta em caso de derramamento. Essas medidas tornam a tomada de decisão mais flexível e segura, possibilitando a alocação de recursos financeiros nas áreas com risco ambiental efetivo.

A utilização de modelos matemáticos com base na equação de Nutting (1930) deve ser realizada com muita atenção, pois os *softwares* disponíveis atualmente não consideram a interferência de argilominerais expansivos em solos argilosos sobre a percolação de substâncias apolares, como no caso dos hidrocarbonetos de petróleo. Dessa forma, os resultados obtidos nas simulações matemáticas podem ser subestimados em várias ordens de grandeza e representar erro de interpretação dos dados efetivamente reais.

Referências

ABRIOLA, L. M. Multiphase Flow and Transport Models for Organic Chemicals: A Review and Assessment. EA-5976, Research Project 2377-5: Final Report, September 1988.

ABRIOLA, L. M.; PINDER, G. F. A multiphase approach to the modeling of porous media contamination by organic compounds: 2. Numerical simulation. *Water Resources Research*, 21, p. 19-26, 1985.

ADAMSON, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*. 4th Edition. New York: Wiley, 1982. 664p.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP). Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2018. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2018>. Acesso em: 4 nov. 2018.

ALASKA DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL CONSERVATION. Selected Oil and Other Hazardous Substances Pollution Control Statutes and Regulations. September 24, 2009.

ALBERTA ENERGY REGULATOR (AER). Directive 055: Storage Requirements for the Upstream Petroleum Industry. Calgary: AER, December 2001. Disponível em: <http://www.aer.ca/documents/directives/Directive055.pdf>. Acesso em: jul. 2013.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API). Regulatory Analysis and Scientific Affairs Department: Evaluating Hydrocarbon Removal from Source Zones and its Effect on Dissolved Plume Longevity and Magnitude. Publication number 4715. Washington: API Publication, September 2002.

AMORIM JÚNIOR, C. J. *Avaliação dos critérios de impermeabilização de bacias de contenção da Norma ABNT NBR 17505-2/2006 para terminais de armazenamento de petróleo e derivados*. 2007. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

ANDERSON, D. C. *Organic Leachate Effects on the Permeability of Clay Soils*. 1981. Dissertation (Master of Science), Soil and Crop Sciences Department, Texas A&M University, 1981.

ANDERSON, D. C.; BROWN, K. W.; GREEN, J. W. Effect of organic fluids on the permeability of clay soil liners. *In: LAND DISPOSAL OF HAZARDOUS WASTE ANNUAL RESEARCH SYMPOSIUM*, 9, 1982, Ft. Mitchel. *Proceedings...* Ft. Mitchel: EPA – 600/9-83-018, 1982. p 114-125.

ANDERSON, D. C., BROWN, K. W., THOMAS, J. C. Conductivity of compacted clay soils to water and organic liquids. *Waste Management & Research*, v. 3, p. 339-349. Jan. 1985.

ARYA, L. M., DIEROLF, T. S. Predicting soil moisture characteristics from particle-size distribution: An improved method to calculate pore radii from particle radii. p. 115-125. *In: MTh van Genuchten et al. (ed.). Proc Int Workshop on Indirect Meth For Estimating the Hydraulic Properties of Unsaturated Soils*, Riverside, CA., 1992.

ARYA, L. M.; LEIJ, F. J.; VAN GENUCHTEN, M. T.; SHOUSE, P. J. Scaling parameter to predict the soil water characteristic from particle-size distribution data. *Soil Sci. Soc. Am. J. Madison*, v. 63, p. 1063-1070, 1999.

ARYA, L. M.; PARIS, J. F. A physicoempirical model to predict the soil moisture characteristic from particle-size distribution and bulk density data. *Soil Sci. Soc. Am. J.* v. 45, p. 1023-1030, 1981.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 17505-2: Armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis. Parte 2: Armazenamento em tanques e em vasos*. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 6458*: Grãos de pedregulho retidos na peneira de abertura 4,8 mm – Determinação da massa específica, da massa específica aparente e da absorção de água. Rio de Janeiro: ABNT, 2017.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 6502*: Rochas e solos. Rio de Janeiro: ABNT, 1995.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 7181*: Solo – Análise granulométrica. Rio de Janeiro: ABNT, 1988.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 7185*: Solo – Determinação da massa específica aparente, "in situ", com emprego do frasco de areia. Rio de Janeiro: ABNT, 2016a.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 9813*: Solo – Determinação da massa específica aparente "in situ", com emprego de cilindro de cravação. Rio de Janeiro: ABNT, 2016b.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 9820*: Coleta de amostras indeformadas de solos de baixa consistência em furos de sondagem – Procedimento. Rio de Janeiro: ABNT, 1997.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR NM ISO 3310-1*: Peneiras de ensaio – requisitos técnicos e verificação. Parte 1: Peneiras de ensaio com tela de tecido metálico (ISO 3310-1, IDT). Rio de Janeiro: ABNT, 2010.
- BACCHI, O. O. S.; REICHART, K.; VILA NOVA, N. A. Fractal scaling of particle and pore size distributions and relation to soil hydraulic conductivity. *Science Agricultural*, v. 53, n. 2, 1996.
- BEAR, J. *Dynamics of Fluids in Porous Media*. New York: American Elsevier Publishing Company, INC., 1972.
- BROOKS, R. H.; COREY, A. T. Hydraulic properties of porous media. Colo. State Univ. (Fort Collins) *Hydrol. Pap.*, v. 3, p. 27, 1964.
- BROWN, K. W.; ANDERSON, D. *Effect of organic solvents on the permeability of clay soils*. EPA-600/2-83-016. National Service Center for Environmental Publications, Municipal Envir. Res. Lab., EPA, Cincinnati. Mar. 1983. Disponível

em: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/910203JN.PDF?Dockey=910203JN.PDF>. Acesso em: 2017.

BROWN, K. W.; GREEN, J. W.; THOMAS, J. C. The influence of selected organic liquids on the permeability of clay liners. *In: PROCEEDINGS OF THE 9th ANNUAL RESEARCH SYMPOSIUM ON LAND DISPOSAL OF HAZARDOUS WASTE*, 9., 1983, Ft. Mitchell – Kentucky. EPA-600/ 9-83-018. Cincinnati: National Service Center for Environmental Publications, EPA, 1983. p. 114-125. Disponível em: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/20008IMH.PDF?Dockey=20008IMH.PDF>. Acesso em: 2017.

BROWN, K. W.; THOMAS, J. C. Conductivity of three commercially available clays to petroleum products and organic solvents. *Journal of Hazardous Wastes*, New York, v. 1, p. 545-553, January 1984.

BROWN, K. W.; THOMAS, J. C.; GREEN, J. W. Field cell verifications of effects of concentrated organic solvents on the conductivity of compacted soils. *Journal of Hazardous Wastes*, New York, v. 3, p. 1-19, Spring 1986.

BROWN, K. W.; THOMAS, J. C.; GREEN, J. W. Permeability of compacted soils to solvents mixtures and petroleum products. *In: PROCEEDINGS OF THE 10th ANNUAL RESEARCH SYMPOSIUM ON LAND DISPOSAL OF HAZARDOUS WASTE*, 10., 1984, Ft. Mitchell – Kentucky. EPA- 600/9-84-007. Cincinnati: National Service Center for Environmental Publications, EPA. p. 124-137. 1984. Disponível em: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/30001RYS.PDF?Dockey=30001RYS.PDF>. Acesso em: 2017.

BUDHU, M.; GIESE JÚNIOR, R. F.; CAMPBELL, G.; BAUMGRASS, L. The permeability of soils with organics fluids. *Canadian Geotechnical Journal*, v. 28, p. 140-147, February 1991.

BURDINE, N. T. Relative permeability calculations from pore size distribution data. *Transactions American Institute of Mining Engineers*, v. 198, p. 71-78, 1953.

BUSBY, R. D.; LENHARD, R. J.; ROLSTON, D. E. An investigation of saturation-capillary pressure relations in two and three-fluid systems for several NAPLs in different porous media. *Groundwater*, v. 33, p. 570-578, 1995.

CALIFORNIA LEGISLATIVE INFORMATION. Statutes of Chapter 6.7 - Health and Safety Codes 25280-25299.8. Underground Storage of Hazardous Substances. Disponível em: http://www.waterboards.ca.gov/ust/regulatory/docs/hs_chp7_w_additions.pdf. Acesso em: jul. 2013.

CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT (CCME). Subsurface Assessment Handbook for contaminated Sites. The National Contaminated Sites Remediation Program, Report CCME EPC-NCSRP 48E, Mar. 1994. Disponível em: https://www.ccme.ca/files/Resources/csm/pn_1144_e.pdf. Acesso em: 2017.

CARDOSO, L. S. P. *Estudo do transporte de poluentes imiscíveis em solos*. Tese (Doutorado em Energia e Meio Ambiente) – Centro Interdisciplinar de Energia e Meio Ambiente, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

CARMAN, P. C. *Flow of gases through porous media*. London: Butterworths, 1956.

CARMAN, P. C. Fluid flow through a granular bed. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, London, v. 15, p. 150-156, 1937.

CHARBENEAU, R. J.; WEAVER, J. W.; LIEN, B. K. *The Hydrocarbon Spill Screening Model (HSSM)*. v. 2: Theoretical Background and Source Codes, US EPA, EPA/600/R-94/039b. 1995.

CHEREMISINOFF, P. N. *A guide to underground storage tanks – Evaluation, site assessment, and remediation*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1992.

CODE OF FEDERAL REGULATIONS (CFR). *40 CFR Part 112. Subpart A – Applicability, Definitions, and General Requirements for All Facilities and All Types of Oils*. U. S. Government Printing Office, Washington, DC. July, 2002. Disponível em: http://www.epa.gov/sites/production/files/2014-04/documents/b_40cfr112.pdf. Acesso em: jul. 2013.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). Diretoria de Controle e Licenciamento Ambiental. *Texto explicativo: relação de áreas contaminadas no estado de São Paulo*. São Paulo: CETESB, dez. 2019.

Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2018/12/Livro-CETESB-50-anos.pdf>. Acesso em: 2 maio 2016.

CONCIANI, W.; MACHADO, S. L.; HERRMANN, P. S. P.; SOARES, M. M. O uso da técnica de reflectometria no domínio do tempo para a determinação da umidade do solo. *Solos e rochas*. São Paulo, v. 19, n. 3, p. 189-199, 1996.

CORAPCIOGLU, M. Y.; BAEHR, A. L. A compositional multiphase model for groundwater contamination by petroleum products, I. Theoretical considerations. *Water Resources Research*, v. 23, n. 1, p. 191-200, 1987.

CUSTODIO, E.; LLAMAS, M. R. *Hidrología subterránea*. 2 ed. Barcelona: Omega, 1976.

DELERUE, J. F.; PERRIER, E. DXSoil, a library for 3D image analysis in soil science. *Computers & Geosciences*, v. 28, n. 9, p. 1041-1050, Nov. 2002.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS E RODAGEM (DNER). DNER-ME 052/94. Solos e agregados miúdos – determinação de umidade com emprego do “Speedy” – Norma rodoviária – Procedimentos. 1994a.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS E RODAGEM (DNER). DNER-ME 088/94. Solos – determinação de umidade pelo método expedito do álcool – Norma rodoviária – Procedimentos. 1994b.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS E RODAGEM (DNER). DNER-PRO 002/94. Coleta de amostras indeformadas de solos – Norma rodoviária – Procedimentos. 1994c.

FAGERLUND, F.; NIEMI, A.; ILLANGASEKARE, T. H. Modeling of nonaqueous phase liquid (NAPL) migration in heterogeneous saturated media: effects of hysteresis and fluid immobility in constitutive relations. *Water Resources Research*, 44 (3). 2008.

FAUST, C. R. Transport of immiscible fluids within and below the unsaturated zone: A numerical model. *Water Resources Research*, 21, p. 587-596, 1985.

- FERNANDEZ, F.; QUIGLEY, R. M. Hydraulic conductivity of natural clays permeated with simple liquid hydrocarbons. *Canadian Geotechnical Journal*, Ottawa, v. 22, p. 205-214, 1985.
- FERREIRA, S. M. *Relação entre a espessura real e aparente da gasolina com etanol e da gasolina pura em coluna de laboratório*. 2003. 107 f. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) – Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- FEUERHARMEL, C.; GEHLING, W. Y. Y.; BICA, A. V. D.; PEREIRA, A. Determinação das curvas características de solos coluvionares pelo uso combinado da placa de sucção e método do papel de filtro. *In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SOLOS NÃO SATURADOS*, 5, São Carlos – SP, 25-27 ago. 2004.
- FORMOSO, M. L. L. Difractometria de raios X. *In: GOMES, C. B. (coord.). Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à geologia*. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 1984.
- FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A. *Groundwater*. Englewood Cliffs. New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 1979. 604 p.
- GANGADHARAN, A. C. *et al. Leak prevention and correction action technology for underground storage tanks*. Park Ridge: Noyes Data Corporation Books, 1988.
- GHILDYAL, B. P.; TRIPATHI, R. P. *Soil Physics*. New Delhi, India: Wiley Eastern Limited, 1987. 655 p.
- GILLIGAN, E. D.; CLEMENCE, S. P. Fabric and engineering behavior of organic-saturated clays. *Bulletin of the Association of Engineering Geologists*, v. 21, p. 515-529, 1984.
- GREEN, W. H.; AMPT, G. A. Studies on soil physics. 1. The theory of air and water through soils. *Journal Agric. Science*, v. 4, p. 1-24, 1911.
- GRIM, R. E. *Clay Mineralogy*. New York: McGraw-Hill Book Company, 1968.
- HALLIDAY, D.; RESNICK, R. *Física II*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1979. v. 1, 383 p.
- HAZEN, A. Discussion: Dams on sand foundations. *Transactions, American Society of Civil Engineers*, v. 73, n. 199, 1911.

HILLEL, D. *Fundamentals of Soil Physics*. San Diego: Academic Press, 1980. 413 p.

HORNBERGER, G. M. *et al. Elements of Physical Hydrology*. 2 ed. Baltimore: The Johns Hopkins University Press, 1998. 302 p.

HUYAKORN, P. S.; PINDER, G. F. New finite element technique for the solution of two-phase flow through porous media. *Adv. Water Res.*, v. 2, p. 285-298, 1978.

HWANG, S. I.; POWERS, S. E. Lognormal distribution model for estimating soil water retention curves for sandy soils, *Soil Sci.*, v. 168, p. 156-166, 2003.

INDELMAN, P.; MOLTYANER, G.; DAGAN, G. Determining the hydraulic conductivity spatial structure at the Twin Lakes Site by grain size distribution. *Groundwater*, v. 37, n. 2, p. 223-266, 1999.

INTERNATIONAL TANKER OWNERS POLLUTION FEDERATION LIMITED (ITOPF). Contingency Planning. London, 9 Mar. 2007. Disponível em: <https://www.itopf.org/knowledge-resources/documents-guides/contingency-response-planning/contingency-planning/>. Acesso em: abr. 2007.

KALUARACHCHI, J. J.; PARKER, J. C. An efficient finite element method for modeling multiphase flow in porous media. *Water Resources Research*, v. 25, p. 43-54, 1989.

KAVIANY, M. *Principles of Heat Transfer in Porous Media*. 2nd ed. New York: Springer-Verlag, 1995. 798 p.

KECHAVARZI, C.; SOGA, K.; ILLANGASEKARE, T. H. Two-dimensional laboratory simulation of LNAPL infiltration and redistribution in the vadose zone. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 76, p. 211-233, 2005.

KIEHL, E. J. *Manual de edafologia: relação solo planta*. Ouro Fino (MG): Agrônômica Ceres, 1979. 262 p.

KING, T. D.; HAFFNER, J.; SANGLERAT, T. R.; HADJ-HAMOU, T.; WILLIAMSON, T. A. Aboveground Storage Tank (AST) Secondary Containment Enhancement. *In: AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE SPRING REFINING MEETING, ENVIRONMENTAL SYMPOSIUM*, 62. San Diego (USA), 1997.

- KINSKY, J.; FRYDMAN, S.; ZASLAVSKY, D. The effect of different dielectric liquids on the engineering properties of clay. *In: ASIAN REGIONAL CONFERENCE ON SMFE*, 4, 1971. *Proceedings...* v. 1, p. 369-372, 1971.
- KOZENY, J. Ueber kapillare Leitung des Wassers im Boden. *Wiener Akademie Wissenschaft.* v. 136, n. 2, p. 271, 1927.
- KRAUSKOPF, K. B. *Introdução à geoquímica*. São Paulo: Polígono, 1972.
- KUEPER, B. H.; FRIND, E. O. Two-phase flow in heterogeneous porous media: 1. Model development. *Water Resources Research*, v. 27, p. 1049-1057, 1991.
- LEMONS, R. C.; SANTOS, R. D. *Manual de descrição e coleta de solo no campo*. 3. ed., Campinas (SP): Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1996. 83 p.
- LENHARD, R. J.; OOSTROM, M.; DANE, J. H. A constitutive model for air-NAPL-water flow in the vadose zone accounting for immobile, non-occluded (residual) NAPL in strongly water-wet porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 73, p. 283-304, 2004.
- LENHARD, R. J.; PARKER, J. C. Experimental validation of theory of extending two-phase saturation-pressure relations to three-fluid phase systems for monotonic drainage paths. *Water Resources Research*, v. 24, n. 3, p. 373-380, 1988.
- LEVERETT, M. C. Capillary behavior in porous solids. *Transactions American Institute of Mining Engineers*, v. 142, p. 152-169, 1941.
- LI, J.; SMITH, J. A.; WINQUST, A. S. Permeability of earthen liners containing organobentonite to water and two organic liquids. *Environmental Science and Technology*, v. 30, n. 10, p. 3089-3093, 1996.
- LIEB, J. M. Recent Developments in API Storage Tank Standards to Improve Spill Prevention and Leak Detection/Prevention. *Tank Industry Consultants*, November, 2001.
- LO, I. M. C.; YANG, X. Y. Use of Organoclay as a Secondary Containment for Gasoline Storage Tanks. *Journal of Environmental Engineering*, ASCE, v. 127, n. 2, p. 154-161, 2001.

- LOHMAN, S. W. *Hidráulica subterránea*. Barcelona: Editorial Ariel, S.A. Esplungues de Llobregat, 1977. 191 p.
- MACHADO, S. M.; CARDOSO, L. S. P.; OLIVEIRA, I. B.; MARIZ, D. F.; KARIMPOUR-FARD, M. Modeling soil permeability when percolated by different soil. *Transport in Porous Media*, DOI 10.1007/s11242-016-0627-9, 34p, 2016.
- MAHLER, C. F.; OLIVEIRA, L. C. D. Measurement of matrix and total in situ suction of porous soils of São Paulo using the filter-paper method. Proc. of the 2nd nt. *Conf. on Unsaturated Soils*, p. 402-409, 1998.
- McCAULOU, D. R.; HULING, S. G. Compatibility of bentonite and DNAPLs. *Ground Water Monitoring Review*, v. 78, p. 78-86, Spring, 1999.
- MELEGARI, S. P.; CORSEUIL, H. X.; COELHO, J. I. E.; OLIVEIRA, J. C. S. Avaliação da eficiência de bacias de contenção associada a possíveis derramamentos de hidrocarbonetos de petróleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 13. 19-22 out. 2004, Cuiabá. *Anais...* 2004.
- MESRI, G.; OLSON, R. E. Mechanisms controlling the permeability of clays. *Clays and Clay Minerals*, v. 19, p. 151-158, 1971.
- MESSING, I. Estimation of the saturated hydraulic conductivity in clay soils from soil moisture retention data. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 53, p. 665-668, 1989.
- MINNESOTA ADMINISTRATIVE RULES. 7151.6400 *Secondary Containment*. Minnesota. Publicado em: 2 out. 2007. Disponível em: <https://www.revisor.mn.gov/rules/?id=7151.6400>. Acesso em: jul. 2013.
- MITCHELL, J. K. *Fundamentals of Soil Behavior*. New York: John Wiley & Sons, 1976.
- MOULU, J. C.; VIZIKA, O.; KALAYDJIAN, F.; DUQUERROIX, J. P. A new model to calculate three-phase relative permeabilities: Application and validation for a sandstone. Institut Français du Pétrole, *Revue de L'institut Français du Pétrole*, v. 53, n. 4, juillet-août, 1998.
- MUALEM, Y. A new model predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resource Research*, v. 12, p. 513-522, 1976.

- NAVAL FACILITIES ENGINEERING SERVICE CENTER. *Spill Prevention Guidance Document – User Guide*. California, Oct. 1998. Disponível em: <https://apps.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a358766.pdf/>. Acesso em: set. 2004.
- NERY, G. G. *Estudo da eficiência na filtração osmótica da bentonita e folhelhos triturados da Formação Candeias, Bacia do Recôncavo, Bahia, Brasil*. 1989. 80 f. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Curso de Pós-Graduação em Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 1989.
- NEW HAMPSHIRE DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL SERVICES. (NHDES). New Hampshire Code of Administrative Rules: CHAPTER Env-Or 300 Aboveground Petroleum Storage Facilities (Aboveground Storage Tank Program). Disponível em: <https://www.des.nh.gov/organization/commissioner/legal/rules/documents/env-or300.pdf>. Acesso em: jul. 2013.
- NEW YORK STATE DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL CONSERVATION. DARFT DER-17: Guidelines for Inspecting and Certifying Secondary Containment Systems of Aboveground Petroleum Storage Tanks at Major Oil Storage Facilities. New York State Department of Environmental Conservation, 625 Broadway, Albany, New York 12233-7020. 2008. Disponível em: https://www.dec.ny.gov/docs/remediation_hudson_pdf/der17.pdf. Acesso em: 2017.
- NUTTING, P. G. Physical analysis of oil sands. *Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull*, v. 14, p. 1337-1349, 1930.
- ODONG, J. Evaluation of empirical formulae for determination of hydraulic conductivity based on grain-size analysis. *Journal of American Science*, 3(3), p. 54-60, 2007.
- OLIVEIRA, I. B. *Infiltration of Organic Liquids in Unsaturated Sands: Comparison of Experimental Measurements with Scaled and Unscaled Analytical Solutions*. 335 p. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Universidade de Michigan (EUA), 1995.
- OLIVEIRA, J. C. S. *Contaminação de sedimentos argilosos por combustíveis automotivos: problema de avaliação da permeabilidade*. 2001. 102 f. Tese

(Doutorado em Geologia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2001.

OLIVEIRA, O. M.; MARINHO, F. A. M. Aspectos da curva de retenção de água de um solo residual compactado. *In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SOLOS NÃO SATURADOS*, 5, 2004.

OOSTROM, M. H.; HOFSTEE, C.; LENHARD, R. J.; WIETSMA, T. W. Flow behavior and residual saturation formation of liquid carbon tetrachloride in unsaturated heterogeneous porous media. *Journal Contaminant Hydrology*, v. 64, p. 93-112, 2003.

PARKER, J. C.; LENHARD, R. J.; KUPUSSASAMY, T. A parametric model for constitutive properties governing multiphase flow in porous media. *Water Resource Research*, v. 23, p. 618-624, 1987.

PEDROZO, M. F. M.; BARBOZA, E. M.; CORSEUIL, H. X.; SCHNEIDER, M. R.; LINHARES, M. M. *Ecotoxicologia e avaliação de risco do petróleo*. Salvador: Centro de Recursos Ambientais, 2002. (Cadernos de Referência Ambiental, v. 12, 246 p.).

PHILIP, J. R. Theory of infiltration. *Advances in Hydrosciences*, v. 5, p. 215-296, 1969.

PINDER, G. F.; ABRIOLA, L. M. On the simulation of nonaqueous phase organic compounds in the subsurface. *Water Resources Reserch*, v. 22, n. 9, p. 109S-119S, 1986.

POUSADA PRESA, E. *Deformabilidad de las arcillas expansivas bajo succión controlada*. Tesis Doctoral – Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Universidad Politécnica de Madrid, 1982.

POWERS, S. E.; LOUREIRO, C. O.; ABRIOLA, L. M.; WEBER, W. J. Theoretical Study of the Significance of Nonequilibrium Dissolution of Nonaqueous Phase Liquids in Subsurface Systems. *Water Resources Research*, v. 27, n. 4, p. 463-477, 1991.

PRADO, H. *Manual de classificação de solos do Brasil*. 2. ed. Jaboticabal: FUNEP, 1995. 197 p.

- RICHARDS, L. A. Capillary conduction of liquids through porous medium. *Physics*, New York, v.1, p. 318-333, 1931.
- ROBINSON, L. R.; SLATTERY, E. Estimation three-phase relative permeabilities. *Transport in porous media*, v. 16, p. 263-287, 1994.
- SANTOS, P. S. *Tecnologia das argilas*. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1975. 802 p.
- SCHEIDEGGER, A. E. *Physics of flow through porous media*. Ontario: University of Toronto, 1974.
- SCHIEGG, H. O. Consideration on water, oil and air in porous media. *Water Science and Technology*, v. 17, p. 467- 476, 1984.
- SCHRAMM, M.; WARRICK, A. W.; FULLER, W. H. Permeability of soils to four organic liquids and water. *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, v. 3, n. 1, p. 21-27, 1986.
- SLICHTER, C. S. Field measurement of the rate of movement of underground waters: US Geological Survey. *Water Supply Paper*, n. 140, 1905.
- SOTO, M. A. A. *Estudo da condutividade hidráulica em solos não saturados*. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade Federal de São Paulo, São Carlos, 1999.
- SOTO, M. A. A.; VILAR, O. M. Geometria fractal na determinação da curva de retenção de água no solo. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SOLOS NÃO SATURADOS, 5. 2004.
- SOUSA, R. P. *Estudo dos fluxos de óleo diesel e água em solos não saturados: desenvolvimento experimental e modelagem matemática*. Tese (Doutorado em Engenharia Industrial) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.
- STONE, H. L. Estimation of Three-Phase Relative Permeability and Residual Oil Data. *J. Can. Pet. Tech.*, v. 12, n. 4, p. 53-61, 1973.
- SU, C.; BROOKS, R. H. Water retention measurement for soils. *Journal Irrig. Drain. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, n. 106, p. 105-112, 1980.

TODD, D. K. *Groundwater Hydrology*. New York: John Wiley & Sons Inc., 1980. 535 p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Alternative to Secondary Containment Lining*. In: FRESHWATER SPILLS SYMPOSIUM, Cleveland, 2002.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Estimation of Infiltration Rate in the Vadose Zone: Application of Selected Mathematical Models*. 1998.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *NAPL: Simulator Documentation*. National Risk Management Research Laboratory, USA, EPA/600/R-97/102, October, 1997.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *OUST corrective action 45-days study team report*. Washington, D.C.: Office of Underground Storage Tanks. 1992. Disponível em: <http://www.epa.gov/OUST/pubs/ustfacts.htm>. Acesso em: 10 set. 2008.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *SPCC GUIDANCE FOR REGIONAL INSPECTORS*. Office of Emergency Management. EPA 550-B-13-002. Original publication date: November 25, 2005. Revised: December 16, 2013.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *United States Environmental Protection Agency. Underground Storage Tanks (USTs). How many UST systems have leaked? How many have been cleaned up?* 2020. Disponível em: <https://www.epa.gov/ust/frequent-questions-about-underground-storage-tanks>. Acesso em: 21 jul. 2020.

UPPOT, J. O.; STEPHENSON, R. W. Permeability of clays under organic permeants. *ASCE Journal of Geotechnical Engineering*. v. 115, n. 1, p. 115-131, 1989.

VAN GENUCHTEN, M. T. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 44, p. 892-898, 1980.

VAZ, C. M. P.; IOSSI, M. F.; NAIME, J. M.; MACEDO, A.; REICHERT, J. M.; REINERT, D. J.; COOPER, M. Validation of the Arya and Paris water retention model for Brazilian soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 69, p. 577-583, 2005.

VERRUIJT, A. *Groundwater Flow*. 2nd ed. London: The Macmillan Press Ltd, 1982. 144 p.

WALCZAK, B.; WITKOWSKA-WALCZAK, A.; SŁAWIŃSKI, C. Comparison of correlation models for the estimation of the water retention characteristics of soils. *Int. Agrophys*, v. 16, p. 79, 2002.

WEIGHT, W. D.; SONDEREGGER, J. L. *Manual of Applied Field Hydrogeology*. New York: McGraw-Hill, 2001. 608 p.

WISCONSIN STATE LEGISLATURE (WSL). Subchapter E – Standards for Used Oil Transporters and Transfer Facilities. NR 679.45. July 2017 n. 739. Disponível em: http://docs.legis.wisconsin.gov/code/admin_code/nr/600/679/E/42. Acesso em: jul. 2018.

WSDE – Washington State Department of Ecology. *Guidance for Assessing Dangerous Waste Secondary Containment Systems*, 1995. Disponível em: <https://fortress.wa.gov/ecy/publications/documents/95420.pdf>. Acesso em: jun. 2018.

WYLIE, M. R. J.; GARDNER, G. H. F. The generalized Kozeny-Carman equation: Its application to problems of multiphase flow in porous media. *World Oil*, v. 146, p. 210-227, 1958.

Sobre os autores

ADMIR JOSÉ GIACHINI

Professor Associado do Departamento de Microbiologia, do Centro de Ciências Biológicas, da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Atualmente é coordenador do Núcleo Ressacada de Pesquisas em Meio Ambiente (REMA/UFSC). Tem doutorado em Microbiologia pela Oregon State University (EUA) (2004) e graduação em Agronomia (1995) pela UFSC. Atua tanto na iniciativa privada quanto no setor público.

ANDRÉ MOREIRA DE SOUZA FILHO

Pesquisador do Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello (Cenpes) da Petrobras, onde atua como profissional de nível superior no desenvolvimento de projetos de PD&I no setor de Petróleo, Gás e Biocombustíveis. Possui ampla experiência em projetos de investigação e remediação de áreas contaminadas, especialmente na área de avaliação de riscos. Atualmente é doutorando em Planejamento Ambiental no Programa de Planejamento Energético (PPE) do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia (COPPE), da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Possui mestrado em Planejamento Energético Ambiental (2006) e especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho (2000), ambos os títulos pelo COPPE/UFRJ, e graduação em Engenharia Elétrica (1984) pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ).

CARLOS JOSÉ DE AMORIM JÚNIOR

Consultor em gerenciamento de áreas contaminadas, com ampla experiência na elaboração, implementação e operação de projetos de remediação de áreas contaminadas. Atua como pesquisador do Núcleo Ressacada de Pesquisas em Meio Ambiente da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), no desenvolvimento de projetos de PD&I no setor de Petróleo, Gás e Biocombustíveis. Possui mestrado em Engenharia Ambiental (2007) e graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental (2004), ambos os títulos pela UFSC. Possui também especialização em Administração de Empresas pela Fundação Getúlio Vargas (FGV) (2011) e especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho pela Escola Politécnica Worksheet (2016).

HENRY XAVIER CORSEUIL

Professor Titular do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Atua como pesquisador do Núcleo Ressacada de Pesquisas em Meio Ambiente (REMA/UFSC) na coordenação de projetos de PD&I no setor de Petróleo, Gás e Biocombustíveis. É doutor em Engenharia Ambiental pela Universidade de Michigan (EUA) (1992), mestre em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (1984) e graduado em Engenharia Civil pela Universidade Federal de Santa Maria (1980).

IARA BRANDÃO DE OLIVEIRA

Professora Titular do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal da Bahia (UFBA). Atua como pesquisadora do Laboratório de Geotecnia Ambiental (GEOAMB), do Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais (DCTM) da UFBA, com pesquisas em Hidrodinâmica em Meios Porosos e Fluxo Multifásico em Meio Poroso

Insaturado. Possui doutorado em Engenharia Ambiental pela Universidade de Michigan (EUA) (1995), mestrado em Geofísica (1984) e bacharelado e licenciatura em Física (1977), todos os títulos pela UFBA.

JOSÉ CARLOS SILVEIRA DE OLIVEIRA

Pesquisador sênior do Núcleo Ressacada de Pesquisas em Meio Ambiente da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), onde atua no desenvolvimento de projetos de PD&I no setor de Petróleo, Gás e Biocombustíveis e no setor Elétrico. Atuou na área de prospecção e exploração de petróleo e gás em campos terrestres e marítimos da Petrobras. Possui doutorado em Geologia (2001) pela Universidade Federal da Bahia (UFBA), mestrado em Geografia (1994) pela UFSC e graduação em Geologia (1979) pela Universidade do Vale do Rio dos Sinos (Unisinos).

LARISSA DA SILVA PAES CARDOSO

Professora Adjunta do Centro Universitário SENAI CIMATEC – Departamento Regional da Bahia, onde atua na gestão e execução de projetos de pesquisa aplicada na área de construção civil e geotecnia. Tem experiência em geotecnia ambiental, tendo atuado com solos não saturados e contaminação de solos por derivados de petróleo e metais pesados. Possui graduação em Engenharia Civil (2002), mestrado em Engenharia Ambiental Urbana (2006), e doutorado em Energia e Ambiente (2011), todos os títulos pela Universidade Federal da Bahia (UFBA).

LEONARDO MITIDIERO MANSOR

Profissional *master* e consultor da Gerência Geral de Meio Ambiente da Petrobras Transporte S.A., onde atua desde 2003. Atualmente coordena a gestão estratégica de áreas contaminadas. Geólogo (1994) e mestre (1999) em Geociências pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Possui MBA (2016) em Gestão de Negócios de Petróleo e Gás pela Fundação Getúlio Vargas. Já foi Coordenador de Meio Ambiente e de Contencioso Ambiental da Transpetro e Gerente Regional de Articulação e Contingência da Petrobras na região de São Paulo.

MARCIO ROBERTO SCHNEIDER

Pesquisador sênior do Núcleo Ressacada de Pesquisas em Meio Ambiente da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), onde atua no desenvolvimento de projetos de PD&I no setor de Petróleo, Gás e Biocombustíveis e no setor Elétrico. Possui ampla experiência como consultor em gerenciamento de áreas contaminadas e desenvolvimento de *software* científico. Possui pós-doutorado (2015), doutorado (2005) e mestrado (2002) em Engenharia Ambiental e graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental (1999), com foco em modelagem matemática e gerenciamento de áreas contaminadas, todos os títulos pela UFSC.

SANDRO LEMOS MACHADO

Professor Titular da Universidade Federal da Bahia (UFBA), onde desenvolve atividades de pesquisa e de extensão em Geotecnia, com ênfase em solos não saturados, transporte de poluentes miscíveis e não miscíveis, barreiras de contenção, monitorização ambiental de aterros sanitários, comportamento mecânico dos resíduos sólidos urbanos, diagnóstico ambiental e técnicas de remediação e geofísica aplicada. É graduado em Engenharia Civil (1994) pela UFBA, mestre (1995) e doutor (1998) em Geotecnia, ambos pela Universidade de São Paulo, e pós-doutorado (2006) pela Universidade Joseph Fourier, França.

Este livro foi editorado com as fontes
Minion Pro e Raleway. Publicado *on-line*
em: <editora.ufsc.br/estante-aberta>.

Este livro é resultado de um estudo pioneiro realizado pela UFSC e pela UFBA em parceria com a Petrobras/Cenpes e com a Transpetro e compreende uma densa investigação tanto de campo como de laboratório sobre os fenômenos que afetam a infiltração de diferentes tipos de derivados de petróleo em solos de terminais de armazenamento de combustíveis em diversas regiões do Brasil. O estudo demonstrou que a permeabilidade do solo à água pode diferir em várias ordens de grandeza quando comparado à dos hidrocarbonetos de petróleo, sugerindo uma nova abordagem para a avaliação da permeabilidade de bacias de contenção com vistas à proteção do meio ambiente.



PETROBRAS

