

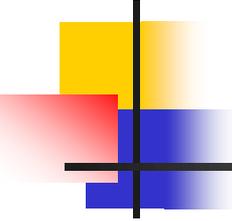
COMPORTAMENTO DE ALGUMAS SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS NO SOLO

PEF 3304 – POLUIÇÃO DO SOLO

ENGENHARIA AMBIENTAL

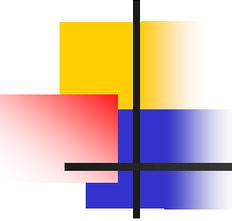
ESCOLA POLITÉCNICA DA USP

Maria Eugenia Gimenez Boscov



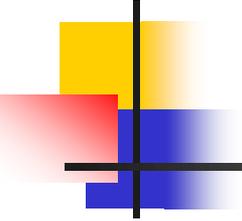
Bibliografia

- API – American Petroleum Institute (2004). API Interactive LNAPL Guide"". Acessado em <http://www.api.org/ehs/groundwater/lnapl/lnapl-guide.cfm> em 20/6/2007.
- Grubb, D. (1999). "Remediation of contaminated sites". Notas de aula, PECE-EPUSP, São Paulo.
- PETROBRAS Distribuidora S.A. (2007). "O petróleo na sua vida de A a Z". Acessado em <http://www.br.com.br/portalbr/calandra.nsf> em 8/6/2007.
- Rodrigues, N.M. (2006). "Análise crítica de um projeto de remediação de solo contaminado por óleo diesel". Trabalho de conclusão de curso de graduação, EPUSP, São Paulo.
- Rodrigues, N.M. ().
- Rowe, R.K.; Quigley, R.M.; Booker, J.R. (1995). "Clayey barrier systems for waste disposal facilities". E & FN SPON, Londres, Reino Unido.
- Silva, C.M. (2014).

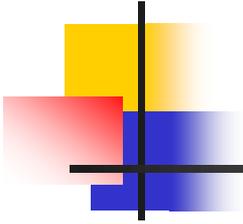


Sumário

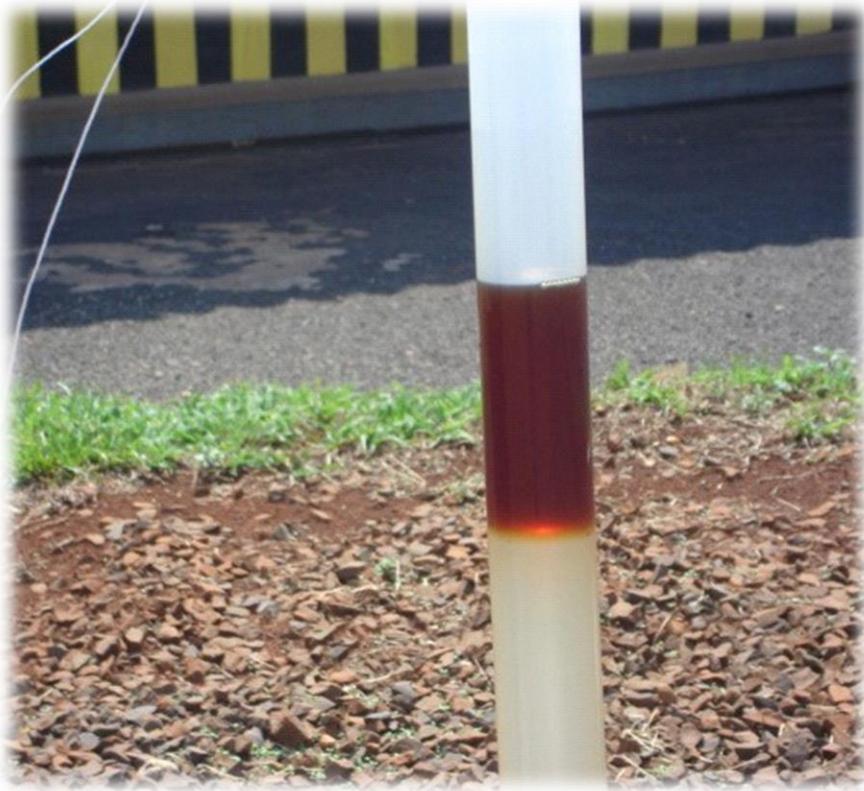
- Compostos orgânicos imiscíveis
- Particionamento de compostos orgânicos imiscíveis em água
- Mecanismos de transporte no solo
- Produtos derivados do petróleo
- Óleo diesel
- Particionamento do óleo no solo
- Particularidades do comportamento do óleo no solo
- Compatibilidade de argilas com hidrocarbonetos líquidos



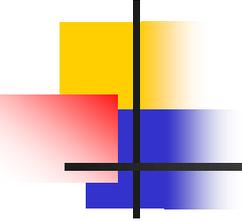
COMPOSTOS ORGÂNICOS IMISCÍVIES EM ÁGUA (NAPL)



Fase Livre



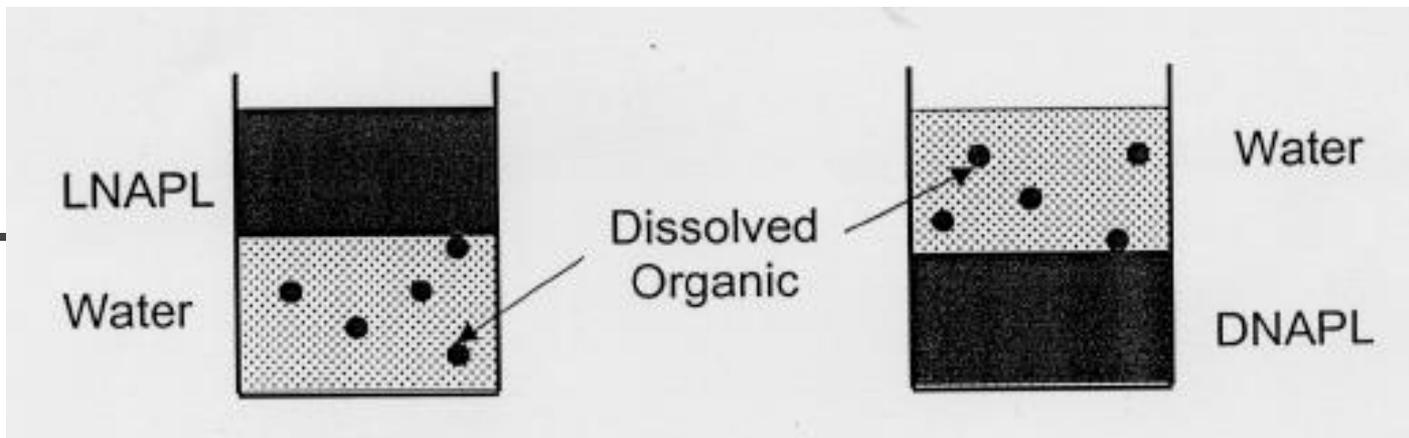
(Tsugawa, 2012)



NAPL = *non-aqueous phase liquid* (compostos não solúveis em água)

DNAPL = *dense non-aqueous phase liquid*
solventes clorados (Tricloroetano-TCE, percloroetano-PCE, PCBs, alcatrão de hulha)

LNAPL = *light non-aqueous phase liquid*
benzeno, tolueno, combustíveis contendo hidrocarbonetos (gasolina, querosene, óleo diesel)



Gasolina
0.75 g/cm³



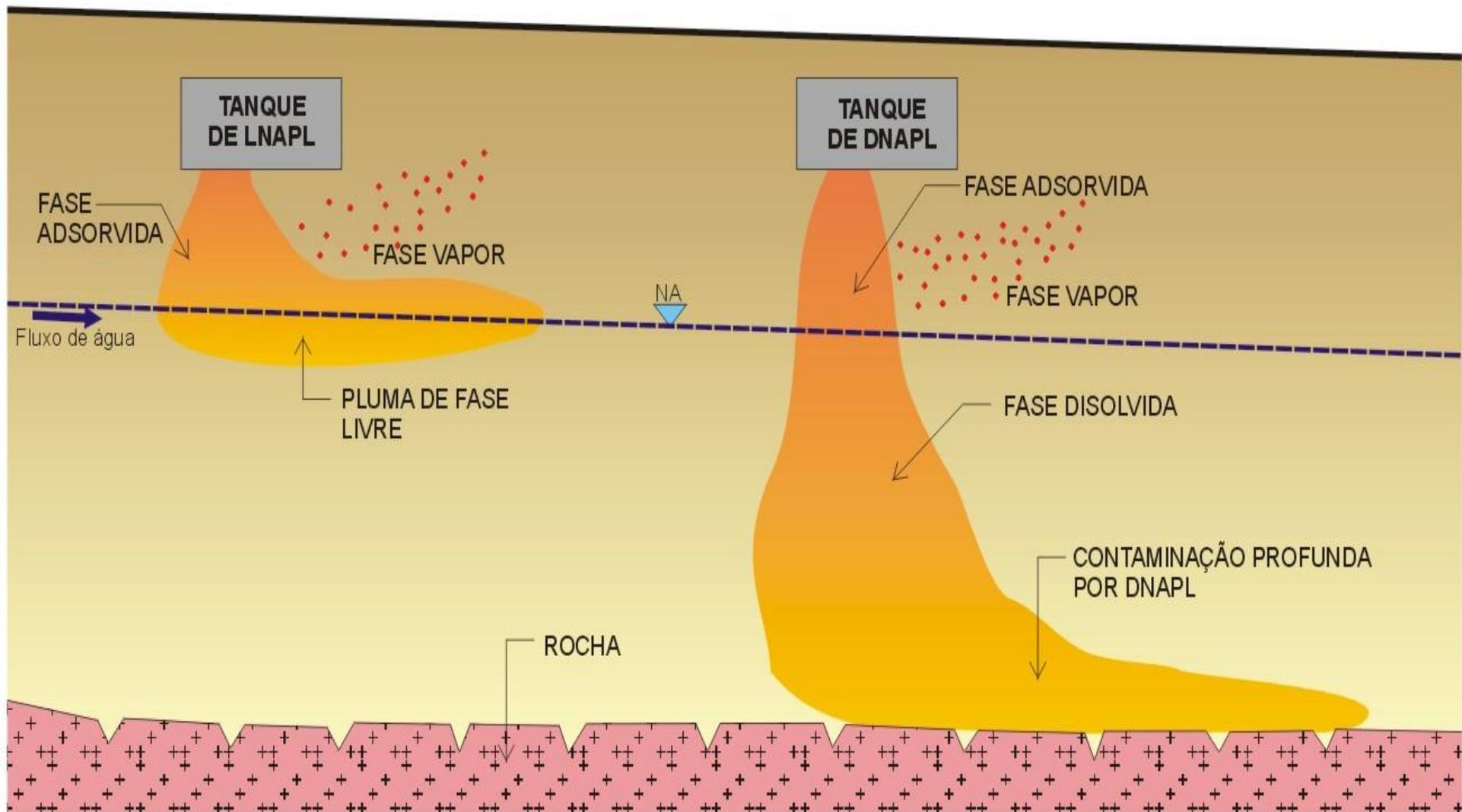
TCE
1.46 g/cm³



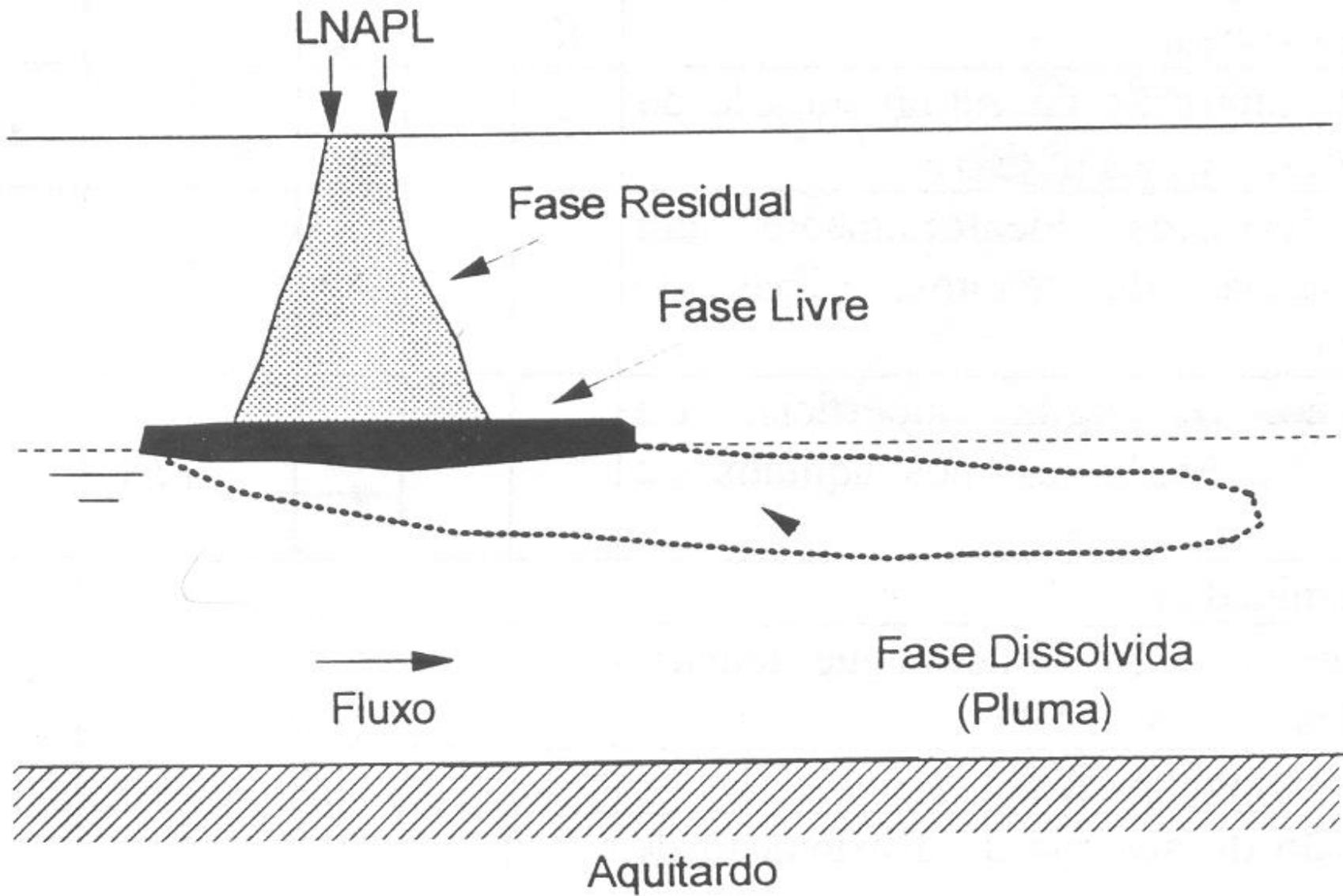
Gasolina + TCE
Razão 2:1
(≈ 0.9 g/cm³)



Gasolina + TCE
Razão 1:2
(≈ 1.2 g/cm³)



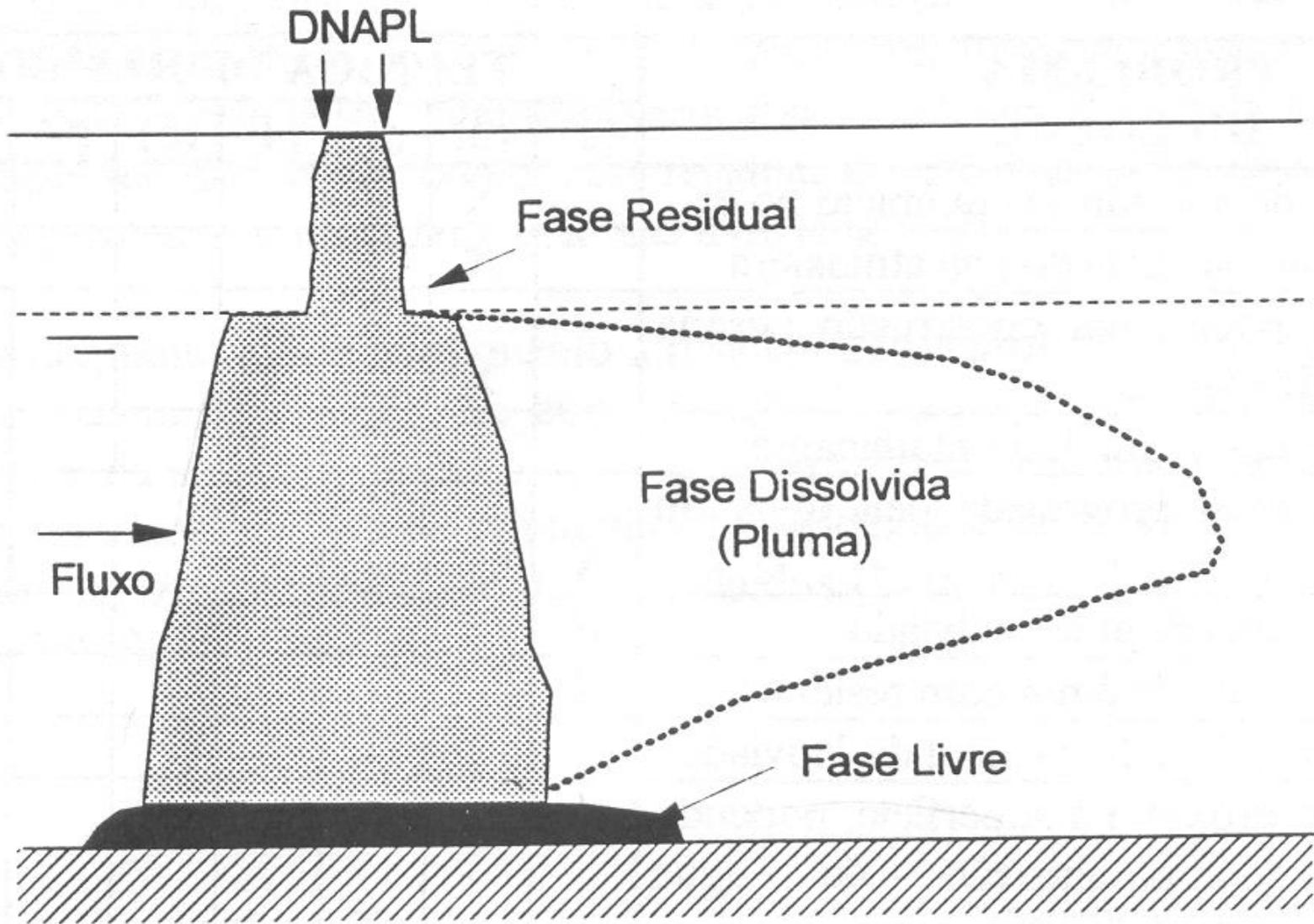
(Campos, 2003)



Aquitardo

(b)

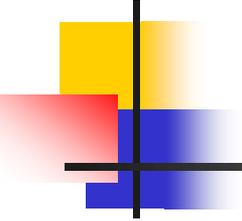
(Gusmão, 1999)



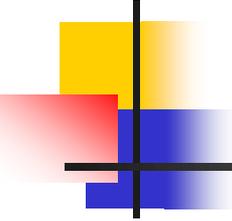
Aquitardo

(a)

(Gusmão, 1999)



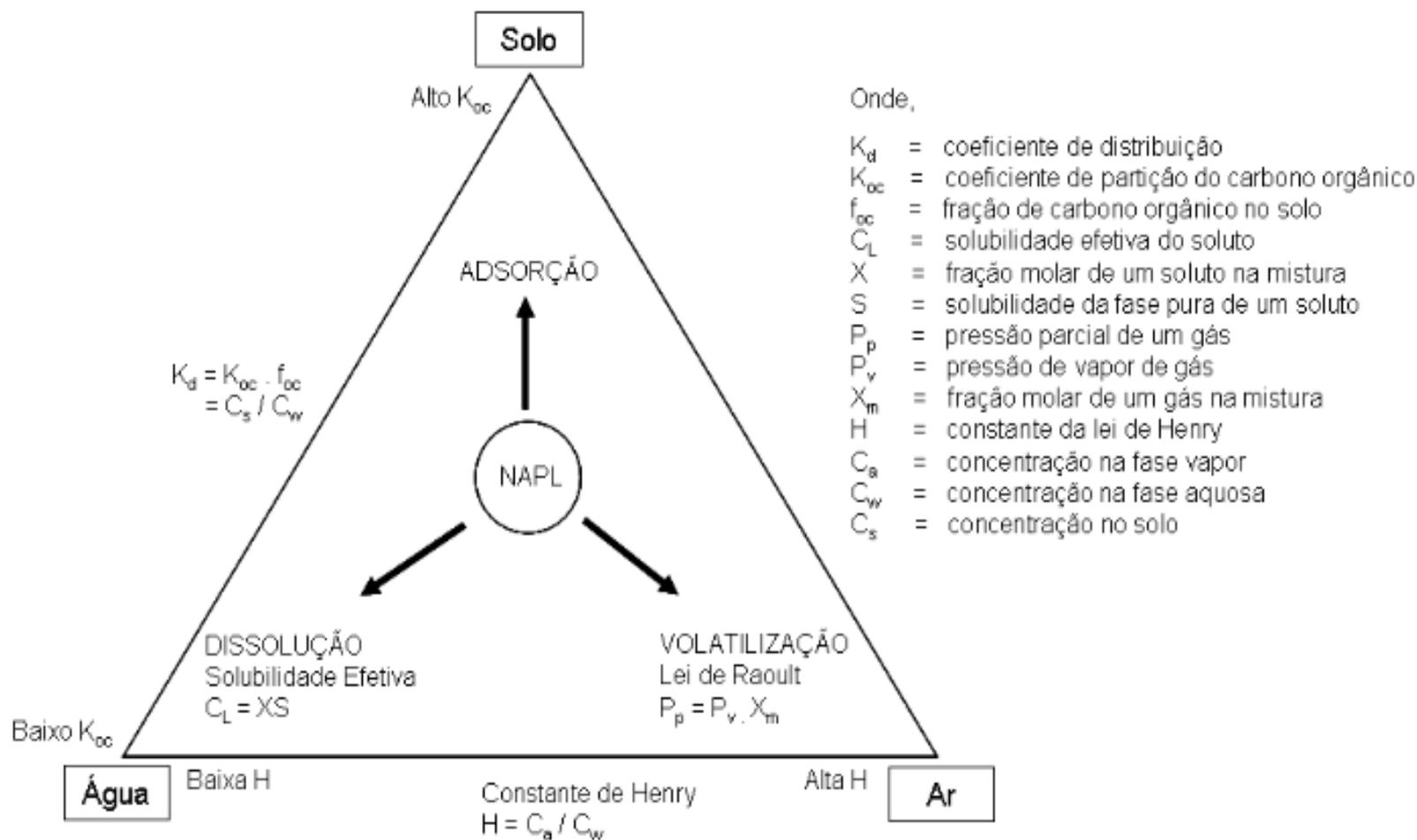
PARTICIONAMENTO NO SOLO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS IMISCÍVEIS

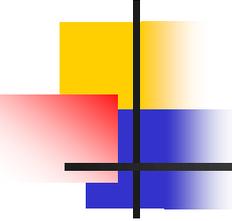


Particionamento

- Fase dissolvida
- Fase vaporizada
- Fase residual
- Fase capilar
- Fase livre
- Fase condensada

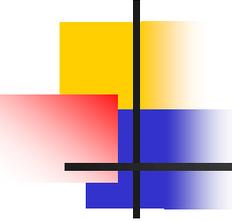
Interação entre as fases





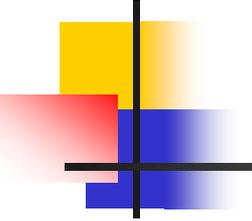
Pressão de vapor

- Pressão exercida pelo vapor em condições de equilíbrio termodinâmico com o líquido que lhe deu origem.
- Quanto maior a pressão de vapor, mais volátil é o líquido, e menor sua temperatura de ebulição.
- A pressão de vapor está relacionada a volatilização de compostos a partir da água subterrânea para a zona não saturada e da água superficial para a atmosfera



Volatilização

- Determinada pela pressão de vapor e composição do líquido que dá origem ao vapor.
- Para um líquido com apenas um constituinte, a concentração de equilíbrio do vapor é dada pela pressão de vapor do composto puro.



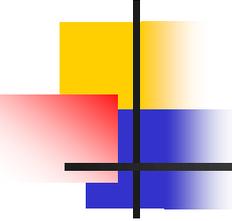
Volatilização

- Em um líquido composto por uma mistura de constituintes, a concentração de equilíbrio do vapor de cada constituinte é aproximada pela Lei de Raoult

- $C_i = X_i P_i^0 / (RT)$

P_i^0 é a pressão de vapor do composto puro de um constituinte na temperatura T (K), X_i é a fração molar do composto na fase líquida, e R é a constante universal dos gases perfeitos ($0,082 \text{ atm.L.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).

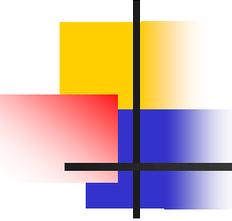
A concentração do vapor c é expressa em mols por volume.



Dissolução do vapor em água

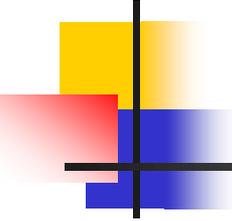
- Lei de Henry
- $C_{ar} = H C_w$

C_{ar} é a concentração (mol/m³) ou pressão parcial do vapor no ar (atm), C_w é a concentração na água (mol/m³), e H é a constante da Lei de Henry (adimensional ou atm.m³/mol, dependendo da unidade de C_{ar}).



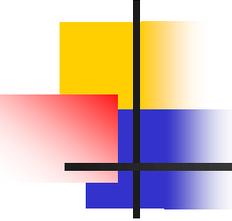
Constante de Henry

- A constante de Henry e a temperatura de ebulição do oxigênio são, respectivamente, $0,635 \text{ atm.m}^3/\text{mol}$ e 100°C .
- A constante de Henry e a temperatura de ebulição do benzeno são, respectivamente, $0,00555 \text{ atm.m}^3/\text{mol}$ e $80,1^\circ\text{C}$.
- A constante de Henry do PCE é $0,0174 \text{ atm.m}^3/\text{mol}$ a 25°C e o ponto de ebulição, $121,4^\circ\text{C}$.



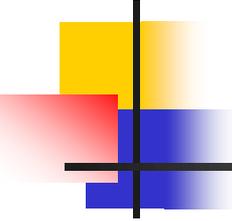
Solubilidade

- Massa máxima do composto que pode ser dissolvida em água, concentração saturada de um composto na água em uma dada temperatura e pressão.
- Valores altos de solubilidade indicam que os compostos podem ocorrer em altas concentrações na água subterrânea em fase dissolvida, gerando risco potencial à saúde humana.



Solubilidade

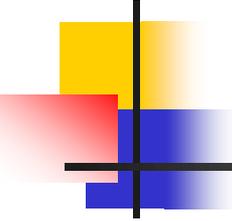
- Baixa solubilidade assinala a dificuldade de remover os compostos da zona saturada, pois podem se acumular em bolsões (*pools*) na superfície de camadas menos.
- Compostos com elevada solubilidade tendem a desorver do solo, ou seja, são mais móveis e suscetíveis à biodegradação, ao passo que compostos com baixa solubilidade tendem a ficar adsorvidos no solo,



Dissolução do composto líquido em água

- Para uma mistura de líquidos:
- $C_{sat,i} = X_i C_{sat,0}$

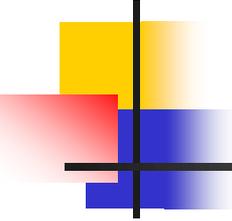
$C_{sat,i}$ é a solubilidade aquosa de componente i da mistura, X_i é a fração molar do componente i na mistura, e $C_{sat,0}$ é a solubilidade do composto puro.



Velocidade de dissolução

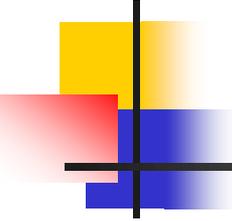
- Taxa de transferência de massa ou dissolução de um NAPL para a água subterrânea
- $dC/dt = k a (C_{sat} - C)$

C é a concentração dissolvida no tempo t , C_{sat} é a solubilidade em água, k é o coeficiente de transferência de massa e a é a área específica da interface água-NAPL.



Velocidade de dissolução

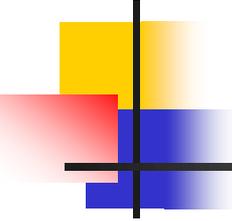
- A taxa de dissolução da massa de NAPL em subsuperfície depende, portanto, da solubilidade efetiva e difusividade do composto, da distribuição física do composto no meio (área de contato entre o DNAPL e a água subterrânea) e da velocidade da água subterrânea.



Adsorção

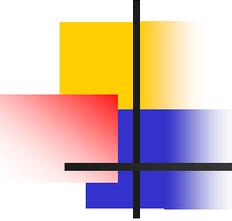
- Particionamento entre a fase líquida e a fase sólida
- $C_s = K_d C_w$

C_s é a concentração adsorvida na fase sólida do solo, C_w é a concentração de equilíbrio na água do solo, K_d é o coeficiente de adsorção, distribuição ou partição



Coeficiente de partição octanol-água

- Os valores do coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) indicam a preferência dos compostos permanecerem dissolvidos na água subterrânea do que adsorvidos no solo, o que aumenta a mobilidade no meio saturado e diminui o retardamento do composto.
- Indica tendência de bioacumulação.

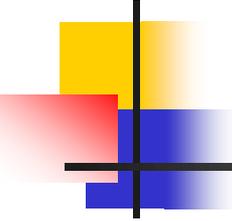


Coeficiente de partição carbono orgânico-água

- Relacionado à capacidade de o composto ficar adsorvido na matéria orgânica existente em volta dos grãos devido à presença de carbono orgânico

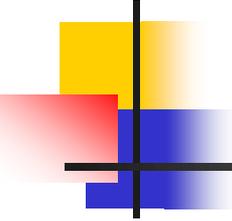
- $K_d = K_{oc} f_{oc}$

K_{oc} é o coeficiente de particionamento carbono orgânico-água, e f_{oc} é a fração de carbono orgânico no solo.



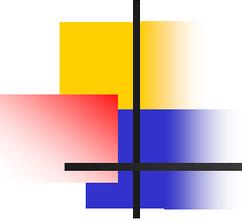
Viscosidade

- Quanto maior a viscosidade, menor a mobilidade. Baixos valores de viscosidade indicam que o movimento do composto em subsuperfície pode se dar juntamente com o da água subterrânea.
- A mobilidade aumenta com o aumento da razão densidade/viscosidade.

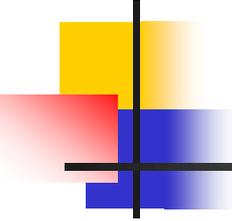


Polaridade

- Determinada pelo equilíbrio das cargas na molécula. Compostos apolares geralmente possuem baixo ponto de fusão e ebulição, e são insolúveis ou pouco solúveis em água.



**TRANSPORTE DOS COMPOSTOS
ORGÂNICOS IMISCÍVEIS PELO
SUBSOLO**



Mecanismos de transporte pelo solo

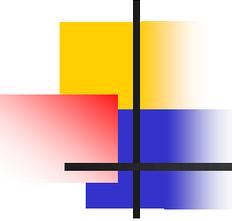
- **Percolação**: fase livre
- Lei de Darcy para fluxo unidimensional em solo homogêneo e isotrópico

$$V = k i$$

V = velocidade de percolação ou de Darcy; k = coeficiente de permeabilidade ; i = gradiente hidráulico

$$k = K \gamma / \mu$$

K = permeabilidade intrínseca do solo; γ = peso específico do fluido; μ = viscosidade dinâmica do fluido

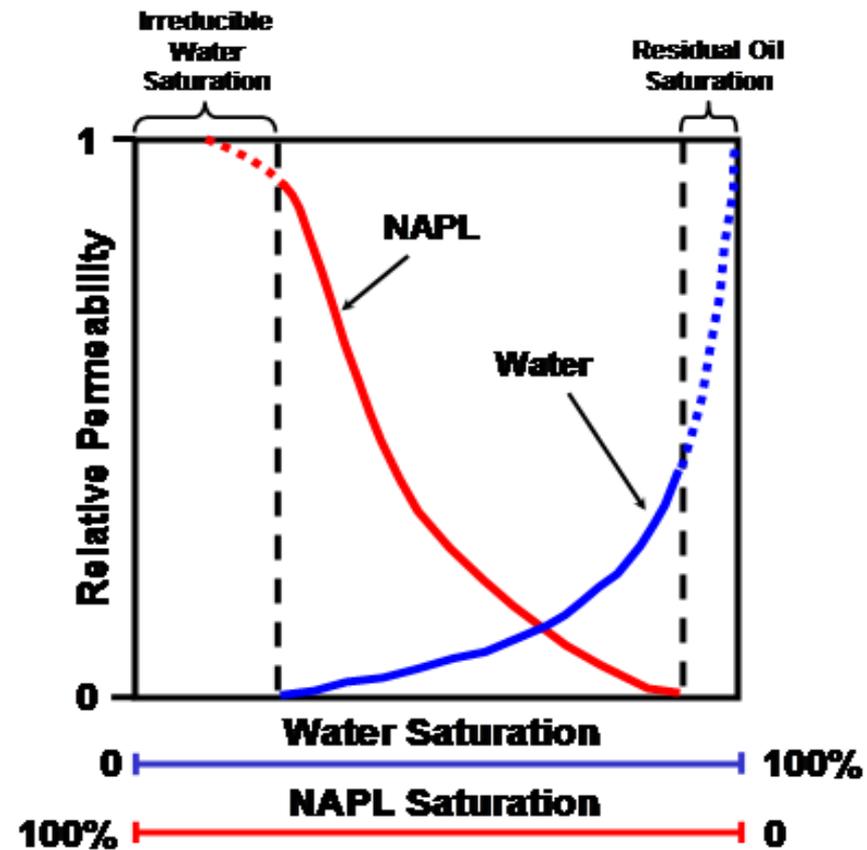


Mecanismos de transporte pelo solo

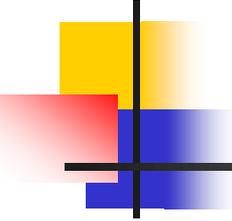
- Quando o solo não está saturado por um fluido, na lei de Darcy a proporcionalidade entre a velocidade e o gradiente é dada pela função permeabilidade, que relaciona o coeficiente de permeabilidade do fluido com o grau de saturação do fluido no solo, ou seja, a permeabilidade é função do grau de saturação.
- O coeficiente de permeabilidade neste caso é denominado permeabilidade relativa, referida a um dado grau de saturação.

Mecanismos de transporte pelo solo

- Permeabilidade relativa: reflete a habilidade do fluido de se mover pelos poros do solo quando estes estão ocupados por outro fluido



(API, 2004)



Mecanismos de transporte pelo solo

- **Advecção e dispersão hidrodinâmica:** fase dissolvida
- Transporte de solutos em meio poroso já visto no curso.

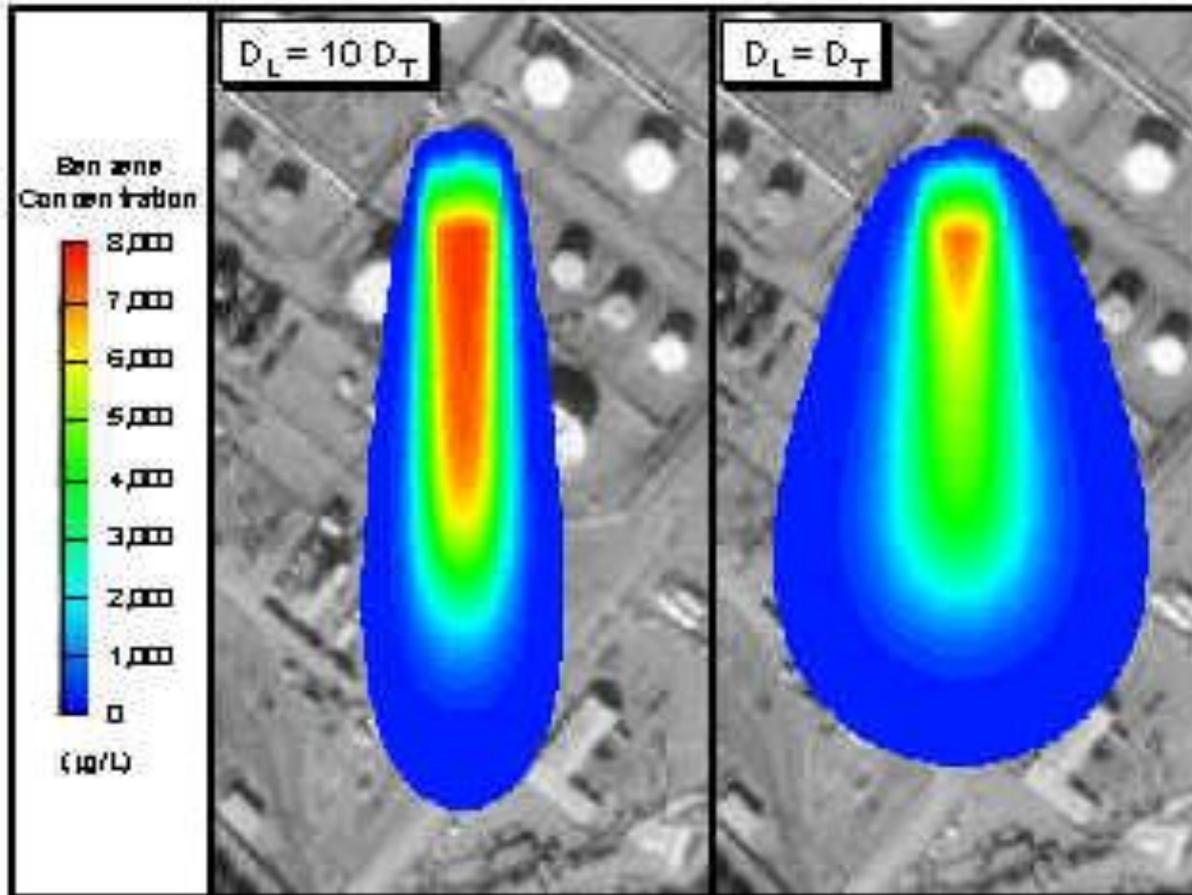
Dispersão no transporte advectivo



Acentuada

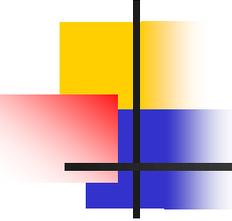
Limitada

Influência da dispersão transversal na formação da pluma



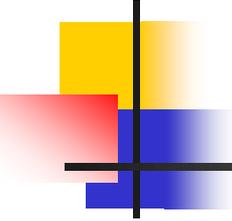
$D_L = 10 D_T$

$D_L = D_T$



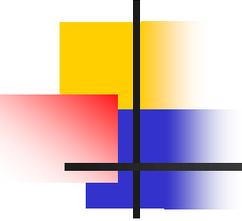
Mecanismos de transporte pelo solo

- **Retenção:** fase residual
- Durante a percolação da fase livre pelo solo, pode ocorrer a retenção de parte do composto.
- A retenção pode se dar por:
 - Adsorção e/ou formação de película ao redor das partículas, ou seja, por passagem para a fase residual.
 - Formação de bolhas imóveis nos poros menores, isto é, por passagem para a fase capilar.



Mecanismos de transporte pelo solo

- **Atenuação**
- Redução da concentração de contaminantes transportados devida a reações químicas, físico-químicas e bioquímicas (bioconversão).



PRODUTOS DERIVADOS DE PETRÓLEO

Discriminação das áreas contaminadas do Estado de São Paulo por origem e região

<i>Áreas Contaminadas no Estado de São Paulo - dezembro de 2012</i>						
Região	Atividade					Total
	Comercial	Industrial	Resíduos	Postos de combustíveis	Acidentes/ Desconhecida/ Agricultura	
São Paulo	67	194	31	1.239	8	1.539
RMSP - outros	43	177	22	527	12	781
Interior	74	217	45	1.296	14	1.646
Litoral	28	42	28	240	2	340
Vale do Paraíba	4	51	2	208	1	266
<i>Total</i>	216	681	128	3.510	37	4.572

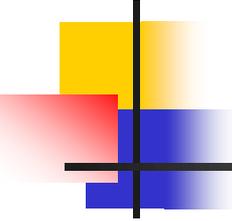
5%

15%

3%

77%

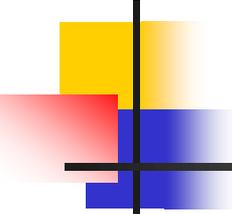
1%



Produtos derivados do petróleo

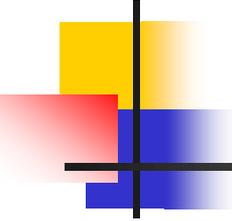
- O petróleo não é extraído apenas para a fabricação de combustíveis fósseis e lubrificantes, seus derivados mais conhecidos e utilizados. Existem outras aplicações industriais como solventes, parafinas e óleos de processo, que são utilizados e transformados para produzir bens de consumo.

O petróleo está tão integrado no nosso cotidiano que, inúmeras vezes, nem percebemos que estamos manuseando algum objeto ou substância que utiliza em sua composição ou produção algum derivado do petróleo.



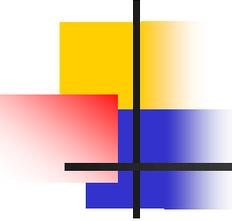
Produtos derivados do petróleo

- Açúcar Enxofre
- Adesivos Hexano
- Adesivos de Borracha Solbrax 75/115, SPB, Solbrax 60/106
- Adubo Foliar Enxofre, OPPA BR-CE
- Aerossóis Solbrax ECO 145/210, 175/235, 225/255, 255/285
- Alumínio Coque Verde de Petróleo
- Álcool anidro Solbrax CHX 80, Solbrax ANB
- Artefatos de borracha SPB, Parafina, Enxofre, NPA, SPP
- Banana OPPA
- Batom Parafina
- Borracha Escolar SPP, Enxofre
- Botijão de Gás Solbrax 60/106, Tolueno, GLP
- Café OPPA BR-CE



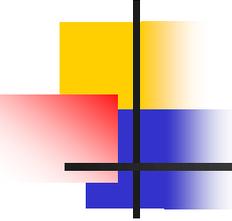
Produtos derivados do petróleo

- Cera Parafina, Querosene Iluminante, Solbrax ECO 175/235, 225/255, 255/285
- Cereais Parafina
- Chicletes Parafina
- Concreto Parafina
- Corante Enxofre
- Cosméticos Parafina
- Desinfetantes Solbrax 195/240, Tolueno
- Desodorizantes Solbrax ECO 195/240, 225/255
- Detergente Enxofre
- Embalagens Parafina
- Estantes Parafina



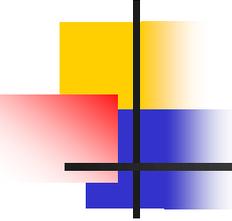
Produtos derivados do petróleo

- Explosivos Tolueno
- Fitas Adesivas Solbrax 75/115
- Formicidas Querosene Iluminante
- Fósforo Parafina
- Frutas Cítricas OPPA-BR-CE, Parafina
- Fungicidas Enxofre, OAF, OPPA-BR-CE
- Graxas NPA, SPP
- Hambúrguer Parafina
- Impermeabilizantes Parafina
- Inseticidas Querosene, Xileno, Enxofre, OPPA-BR-CE, Solbrax Agro, Solbrax ECO 175/235, 225/255, 255/285
- Isolantes Elétricos Parafina



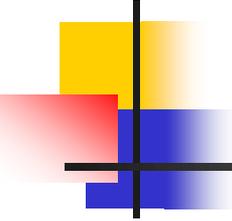
Produtos derivados do petróleo

- Isqueiros Solbrax 115/150
- Janelas Solbrax ECO 195/240, 225/255
- Lavagem de Roupa à Seco Aguarrás, Solbrax ECO 145/210
- Leite Parafina
- Loções Parafina
- Maçã OPPA-BR-CE
- Mamão OPPA-BR-CE
- Máquinas Agrícolas Solbrax 60/106
- Móveis Parafina, Solventes
- Nectarina OPPA-BR-CE
- Óleo de Soja Hexano, OPPA-BR-CE
- Papel Parafina, Enxofre



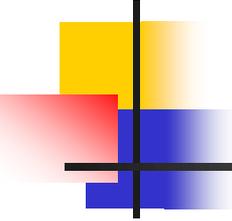
Produtos derivados do petróleo

- Pêssego OPPA-BR-CE
- Pesticidas Xileno, AB-9, AB-10, Solbrax ECO 225/255, 255/285, 270/310
- Pigmentos Enxofre
- Plásticos NPA, SPP
- Pneu Parafina, Enxofre
- Polidores Solbrax ECO 225/255, 175/235, Aguarrás
- Portas Parafina
- Produtos de Limpeza Hexano, Solbrax QP
- Queijos Parafina
- Querosene Iluminante Querosene Iluminante
- Ração para Bovinos Enxofre
- Raticidas Parafina



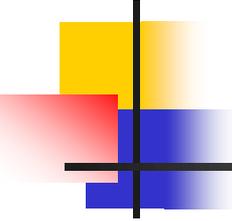
Produtos derivados do petróleo

- Relógios SPB
- Removedor Solbrax 115/150
- Resinas Solbrax ECO 145/210
- Sandália de Borracha NPA, SPP, Parafina, Enxofre
- Siderurgia Enxofre
- Sisal OAF
- Solados em Geral NPA, SPP, Parafina, Enxofre
- Tapetes de Sisal OAF
- Tecidos Parafina, SPP, Solbrax 115/150
- Termoelétricas Coque Verde de Petróleo
- Tintas em Geral Linha Solbrax, Hexano, Tolueno, Xileno, Enxofre, Querosene Iluminante, Aguarrás, SPB, AB-9, AB-10, SPP



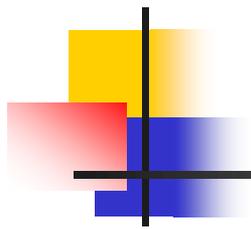
Produtos derivados do petróleo

- Tira Mancha Aguarrás, Solbrax 115/150
- Utensílios de Borracha SPP, NPA, Enxofre
- Uva OPPA-BR-CE
- Velas Parafina
- Vernizes Aguarrás
- Vinhos OPPA-BR-CE, Parafina, Enxofre
- Xerox (máquinas) Solbrax ECO 145/210
- Xícaras Parafinas

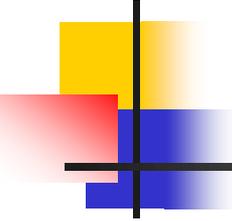


Produtos derivados do petróleo

- Destilados intermediários: óleo diesel, querosene, combustível para aviões e óleos combustíveis leves.
- Esses produtos são predominantemente compostos por hidrocarbonetos na faixa de 10 a 20 carbonos.
- As concentrações de BTEX são geralmente baixas, entre 1 e 3%.
- Tendem a ser mais densos, menos voláteis e menos solúveis do que a gasolina.



ÓLEO DIESEL



Óleo diesel

- Obtido por destilação entre 100 e 400°C.
- Formado por uma mistura de diversos compostos orgânicos derivados de frações do petróleo, com predominância de compostos de cadeias longas.
- 97,5% da massa do óleo diesel é formada por compostos de cadeias lineares de carbono e hidrogênio, compreendendo cadeias entre 9 e 21 átomos de carbono.
- Há presença dos compostos denominados BTEX e naftalenos, em concentrações de 1,5% e 1%, respectivamente.

Composição química média do óleo diesel

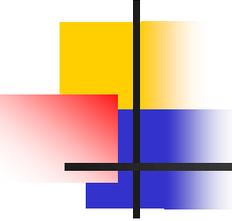
Diesel

Constituent	Molecular Weight (g/mole)	Mass Fraction	Moles	Mole Fraction	Pure-Phase Solubility (mg/L)	Effective Solubility (mg/L)
benzene	78	0.001	1.28E-05	0.002	1780	4.171
total xylenes	106	0.005	4.71E-05	0.009	175	1.506
toluene	92	0.007	7.60E-05	0.014	515	7.154
ethylbenzene	106	0.002	1.88E-05	0.003	180	0.620
total naphthalenes	130	0.010	7.69E-05	0.014	30	0.422
C9	128	0.168	1.31E-03	0.240	0.272	0.065
C12	170	0.291	1.71E-03	0.313	0.002	0.001
C15	212	0.270	1.27E-03	0.233	1.64E-05	0.000
C18	254	0.198	7.80E-04	0.142	1.19E-07	0.000
C21	296	0.048	1.62E-04	0.030	8.35E-10	0.000
TOTAL		1.0000	5.47E-03	1.000		

Source: Dunlap and Beckman, 1988

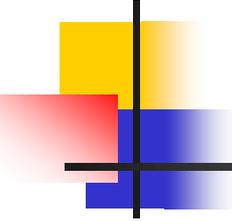
total naphthalenes = naphthalene + 1-methylnaphthalene + 2-methylnaphthalene

(API, 2004)



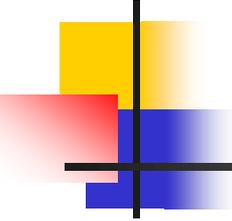
Propriedades do óleo diesel

- **Densidade típica a 20°C:** 0,83 g/cm³ segundo a API (2004) e entre 0,82 e 0,88 g/cm³ segundo a Petrobras (2006).
- **Viscosidade cinemática a 40°C:** 2,5 a 5,5 Cst (Petrobras, 2006), cerca de 4 a 5 vezes maior do que a da gasolina e 4 a 8 vezes maior do que a da água, que é igual a 0,66 Cst a 40°C.
- **Solubilidade:** os componentes majoritários são apolares, portanto o óleo diesel tem solubilidade desprezível na água e é solúvel em solventes orgânicos. Contudo, alguns compostos, como os BTEX e os naftalenos, dissolvem significativamente na água.



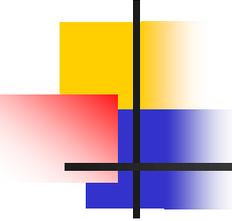
Propriedades do óleo diesel

- **Ponto de fulgor:** 38°C (Petrobras, 2006). Ponto de fulgor é a menor temperatura na qual um líquido combustível ou inflamável desprende vapores em quantidade suficiente para que a mistura vapor-ar, logo acima de sua superfície, propague uma chama a partir de uma fonte de ignição; os vapores liberados a essa temperatura não são, no entanto, suficientes para dar continuidade à combustão.
- **Volatilidade:** moderadamente volátil (Petrobras 2006) Os compostos mais tóxicos (BTEX) apresentam maior volatilidade.



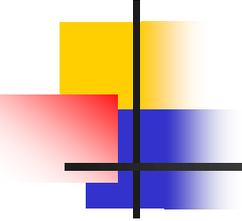
Propriedades do óleo diesel

- **Toxicidade:**
- Os hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno, etileno, xileno) afetam o sistema nervoso central, apresentando toxicidade crônica mesmo em baixas concentrações. O benzeno apresenta carcinogenicidade e mutagenicidade, e o xileno e o tolueno quando inalados podem induzir distúrbios na fala, visão, audição, além da existência de estudos relacionando sua influência no surgimento de tumores cerebrais (EPA, 2006).
- Os hidrocarbonetos de baixo peso molecular (C12 a C24) apresentam intenso efeito tóxico agudo, principalmente devido a sua elevada solubilidade e conseqüente biodisponibilidade.

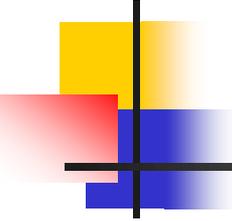


Propriedades do óleo diesel

- **Capacidade de molhagem:** é a afinidade relativa entre um sólido e um fluido (por ex. água, ar ou óleos), caracterizada pelo ângulo de contato entre eles; é a medida do espalhamento do fluido sobre a superfície de um sólido.
- Em um sistema multifásico, o fluido molhante preferencialmente cobre a superfície sólida e ocupa os poros menores. O fluido não-molhante geralmente fica restrito aos poros maiores.
- Nos solos não saturados, onde água, ar e óleo estão presentes, a água é geralmente a fase mais molhante, seguida do óleo e posteriormente o ar.

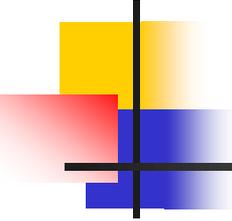


PARTICIONAMENTO DO ÓLEO DIESEL NO SOLO



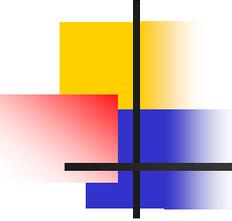
Particionamento do óleo no solo

- Os hidrocarbonetos que constituem os combustíveis como óleo diesel e gasolina são compostos de baixa densidade e não solúveis em água.



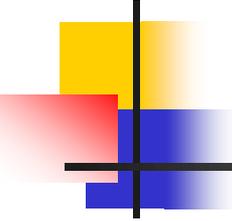
Particionamento do óleo no solo

- **Fase dissolvida:** constituída pela dissolução de aditivos polares (BTEX e naftalenos) e por uma fração emulsionada do óleo.
- Possui maior mobilidade, movimentando-se junto com a água subterrânea.
- O ambiente ideal para a ocorrência da dissolução deve ser oxigenado e com pH mais baixo.
- Como o ambiente anóxico inibe a dissolução de hidrocarbonetos, a fase dissolvida ocupa apenas a parte superior dos aquíferos e raramente ultrapassa 5 metros de espessura abaixo da superfície do lençol freático.



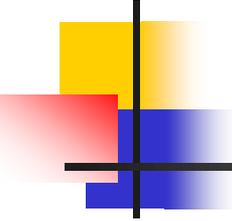
Particionamento do óleo no solo

- **Fase vaporizada:** fase gasosa dos componentes voláteis dos combustíveis.
- É mais importante para os hidrocarbonetos de menor ponto de vaporização, como aqueles que compõem a gasolina. O óleo diesel é moderadamente volátil.
- A aplicação de vácuo no solo favorece a transferência de massa de óleo da fase líquida para a fase gasosa.



Particionamento do óleo no solo

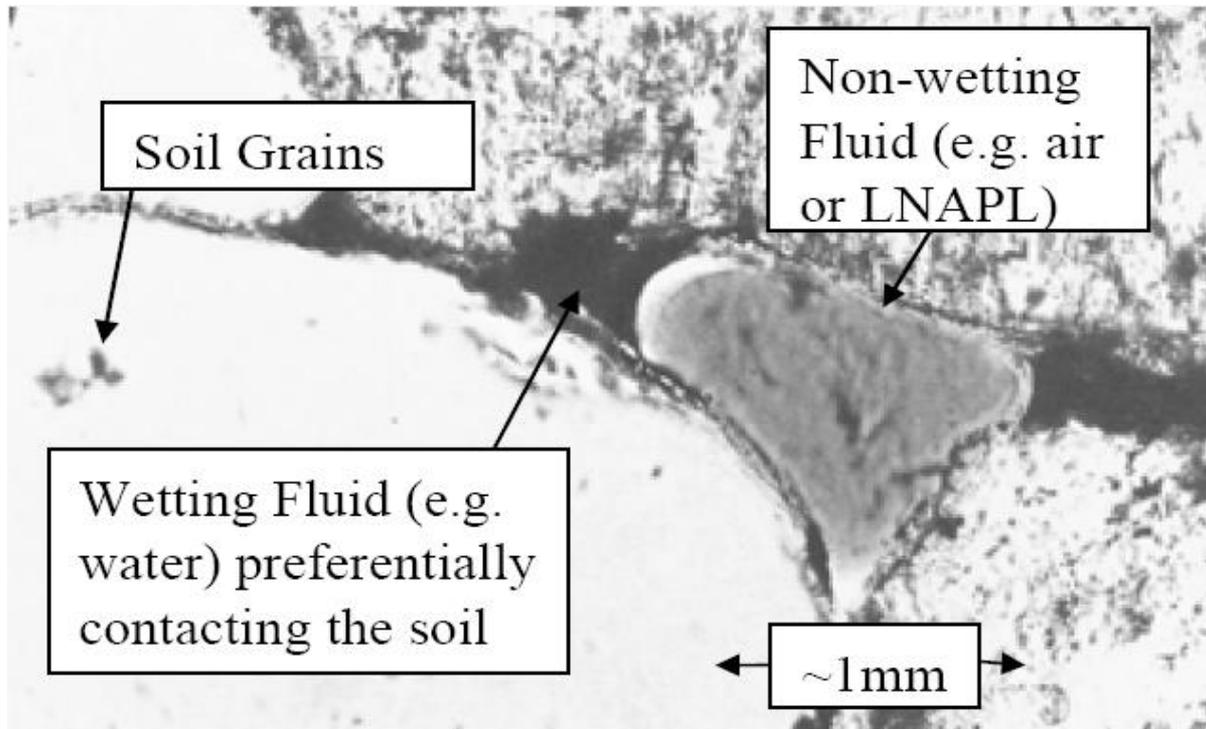
- **Fase livre:** fração do óleo que, sujeita a um gradiente hidráulico, percola pelos poros do solo.
- Mesmo no que se considera a fase livre, apenas uma porcentagem dos vazios do solo são ocupados por hidrocarbonetos, sendo que o restante é ocupado por água e ar.
- Para Sauck (2000), esse percentual é da ordem de 50%, porém segundo a API (2004), varia com o tipo de solo e com a profundidade.



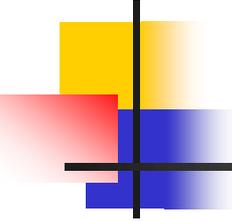
Particionamento do óleo no solo

- **Fase capilar**
- Consiste de bolhas de óleo que ficam presas por capilaridade aos poros do solo, sobre as quais as forças superficiais (capilares) são maiores do que as gravitacionais (empuxo e peso).
- Aparece tanto na migração do poluente da superfície do terreno até o lençol freático, como quando o nível do lençol freático varia, ou mesmo durante a percolação do óleo sobre o lençol freático.
- A definição delimita que o óleo em fase capilar está imóvel, preso nos poros do solo, acima e abaixo do lençol freático (Rodrigues, 2006).

Óleo na fase capilar

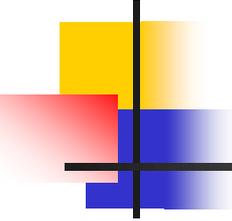


(API, 2004)



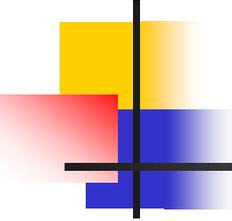
Particionamento do óleo no solo

- **Fase residual:** fina película de óleo envolvendo partículas de solo ou descontinuidades na rocha.
- Fração do óleo retida por adsorção e por formação de filme superficial.
- A adsorção pode ser definida como a retenção de íons ou moléculas na superfície de partículas de solo devido a reações decorrentes de cargas elétricas.
- A formação de filme superficial decorre da capacidade de molhagem entre o óleo e o solo.
- A fase residual é mais significativa para os produtos mais viscosos como o diesel, e depende também da porosidade e da composição mineralógica do solo ou rocha.



Particionamento do óleo no solo

- **Fase condensada**
- Aparece mais tipicamente em áreas urbanas, onde a pavimentação do solo é intensa e pouco permeável.
- Acumulação de produtos condensados sob os pavimentos.
- É semelhante à fase residual, porém com composição diferente do produto original em virtude do fracionamento seletivo da vaporização.
- É também uma fase com intensa bioconversão, manifestando-se degradada.



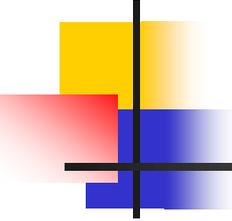
Interação entre fases

- Durante um derrame de óleo no subsolo, o particionamento nas diversas fases é dinâmico, dependendo do óleo, do solo e da hidrogeologia local. A técnica de remediação também influi no particionamento.

- Pode ocorrer:

Mudança de estado do óleo, por exemplo, a passagem da fase adsorvida, livre ou capilar para a fase vaporizada (líquido para gasoso)

Interação com o meio, por exemplo, passagem da fase livre para a residual quando o óleo percola pelo solo limpo.

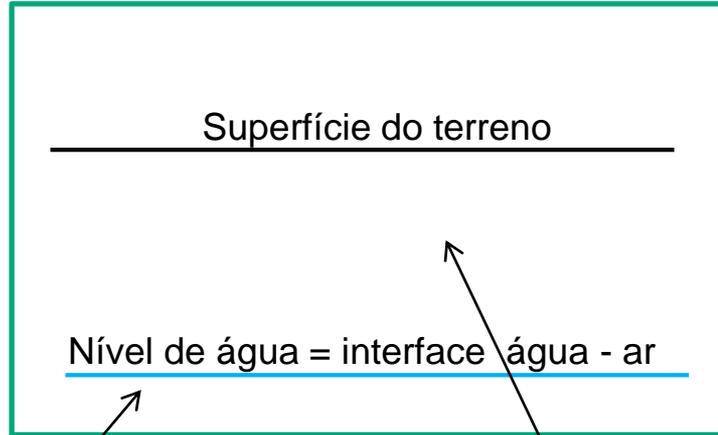


Interação entre fases

- A passagem da fase capilar para a fase livre ou vice-versa é difícil de identificar, pois a diferença entre elas está na mobilidade do óleo, a qual apresenta uma suscetibilidade muito grande a variações granulométricas e hidráulicas. Por exemplo, ao passar de uma argila para uma areia, a frente de óleo tende a apresentar maior fração livre; ou então, no rebaixamento do lençol freático por poços, óleo ocluído em bolhas pode começar a se mover devido ao maior gradiente hidráulico aplicado.
- Geralmente, a preocupação do diagnóstico de contaminação se limita às fases adsorvida e livre, onde as ações de remediação podem ser mais efetivas.

Distribuição de ar, óleo e água na subsuperfície

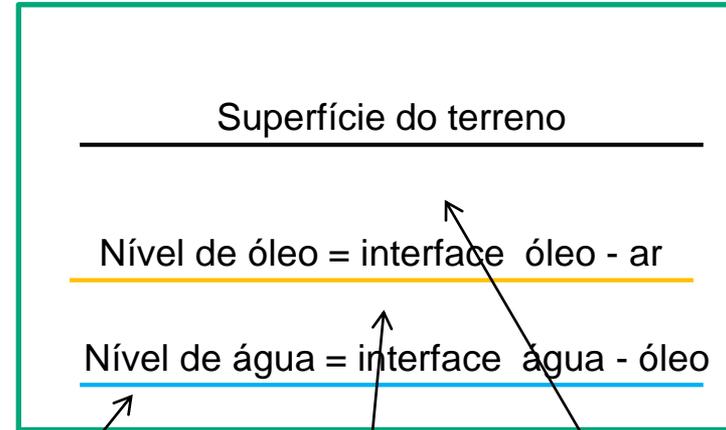
Situação inicial



Vazios do solo preenchidos com água

Vazios do solo preenchidos com ar e água capilar

Supondo que o óleo flutue sobre a água subterrânea

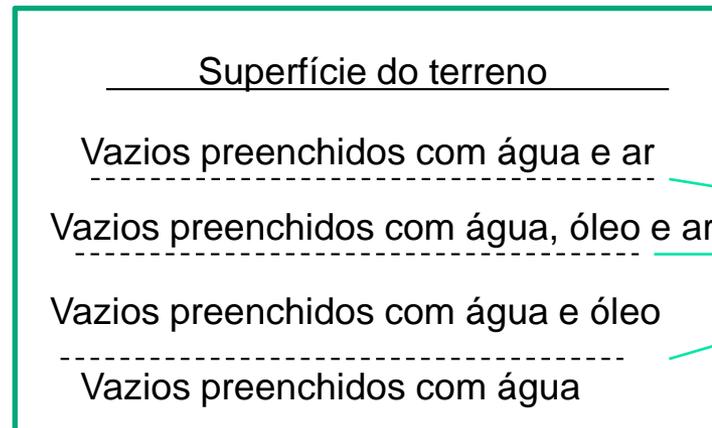


Vazios do solo preenchidos com água

Vazios do solo preenchidos com óleo

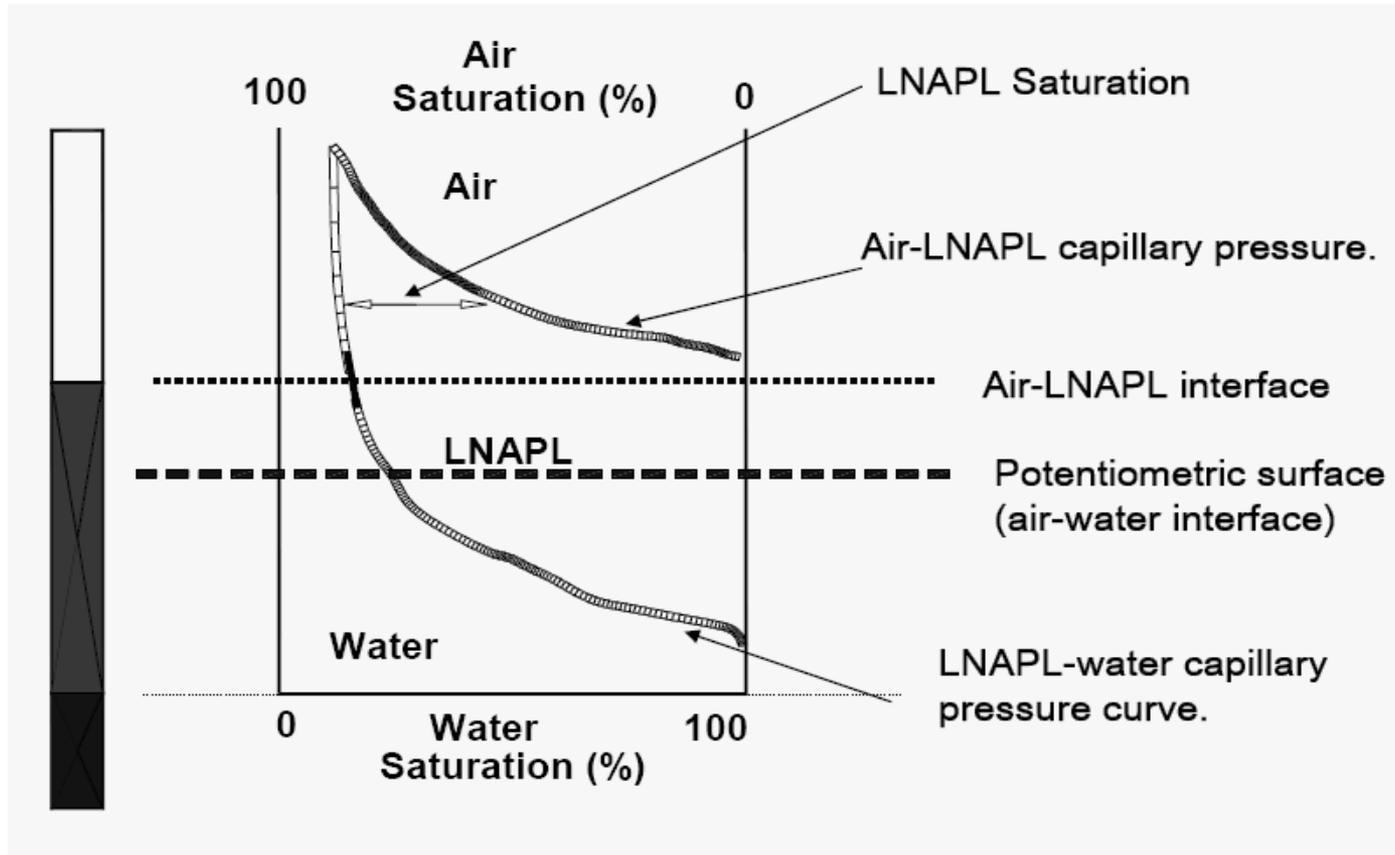
Vazios do solo preenchidos com ar e óleo capilar

Na realidade

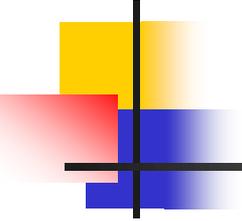


Posição depende das curvas de retenção água-ar, água-óleo e óleo-ar

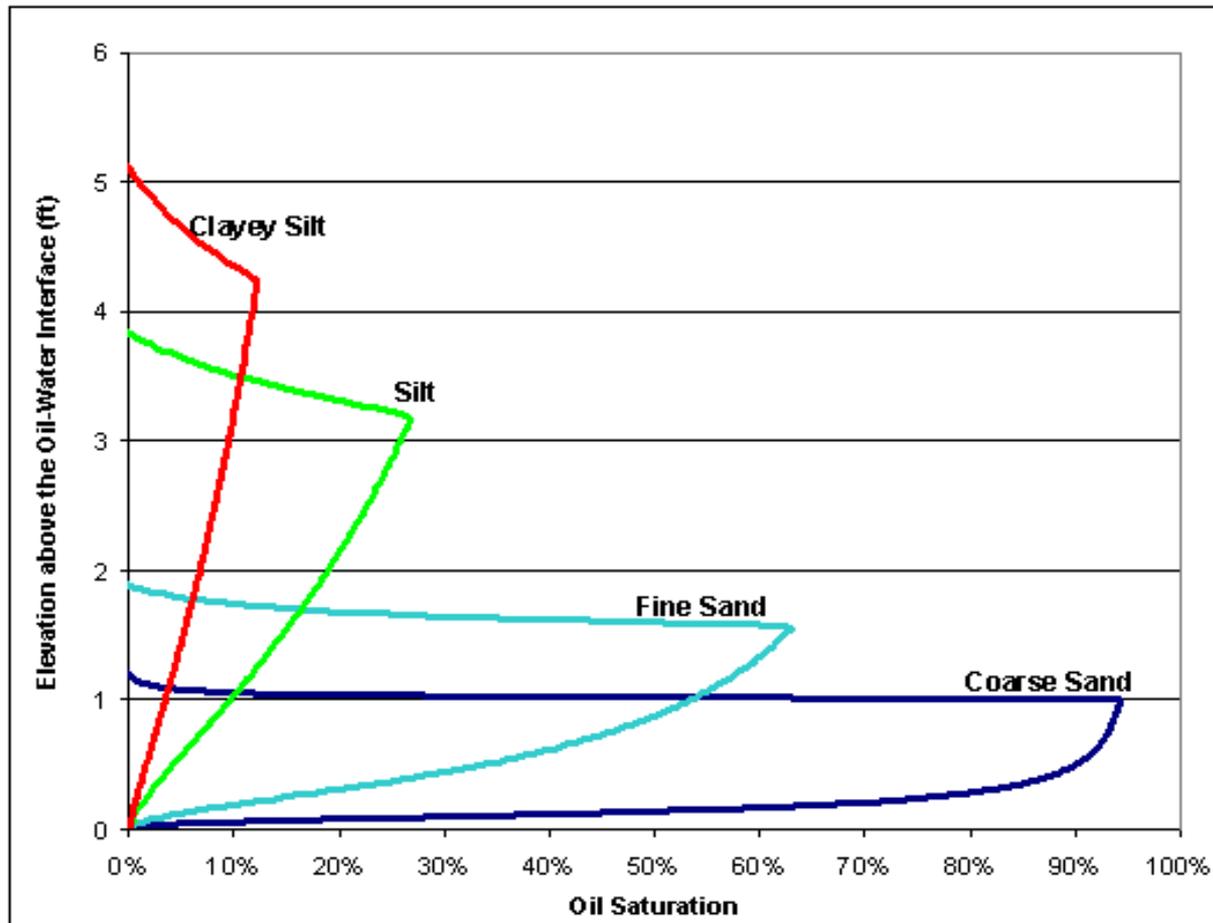
Distribuição de ar, óleo e água na subsuperfície relativa à espessura de óleo em poço de monitoramento (API, 2004).



- O grau de saturação de óleo é dado por 100% menos o grau de saturação da água e o grau de saturação do ar.
- Abaixo da interface ar-óleo o solo está saturado, portanto, os poros que não estão saturados com água estão cheios de óleo. O grau de saturação do óleo pode ser calculado como 100% menos o grau de saturação da água. A curva sob a interface ar-óleo é na verdade uma curva característica óleo-água do solo.
- Sobre a interface ar-óleo os poros podem estar preenchidos com água, ar ou óleo, e a distribuição das três fases é determinada pelas curvas características ar-óleo e óleo-água. Cabe observar que sobre a interface ar-óleo tanto o óleo como a água estão em fase capilar, ou seja, são imóveis.
- Nas proximidades do lençol freático o grau de saturação máximo de óleo é sempre menor do que 100%, porque haverá películas de água envolvendo as partículas sólidas, visto que a água é mais molhante do que o óleo em relação às mesmas.
- Por outro lado, a saturação de ar pode não chegar a 100%, mesmo muito acima do lençol freático, devido ao grau de saturação residual de água e de óleo.

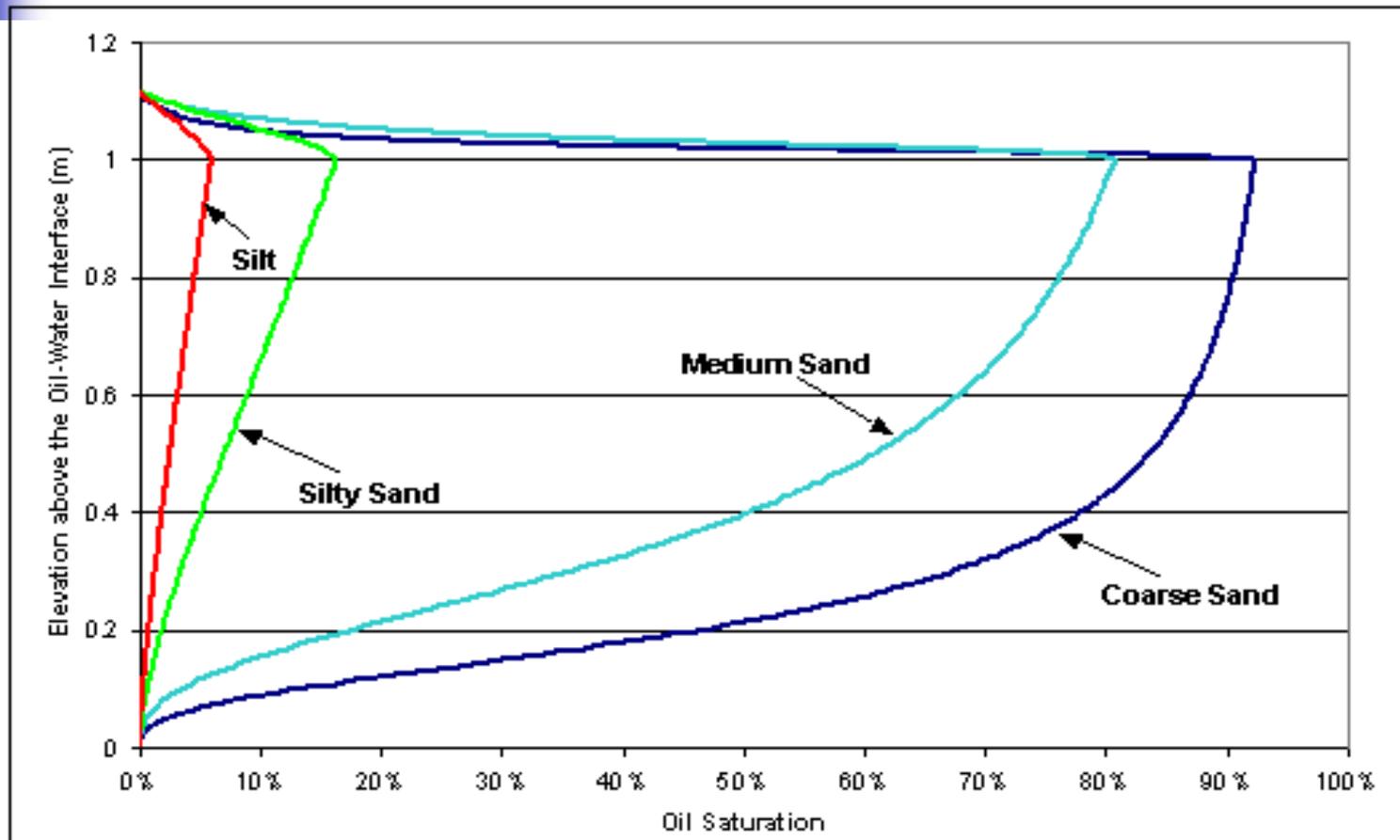
- 
-
- Observa-se que os solos granulares apresentam maior saturação de óleo do que os solos mais finos, o que pode ser explicado pela maior facilidade do óleo deslocar água ou ar em poros maiores.
 - Observa-se também que a saturação de óleo é menor nas bordas superior e inferior da camada.

Espessura da fase livre para diferentes solos atingidos por igual quantidade de óleo diesel



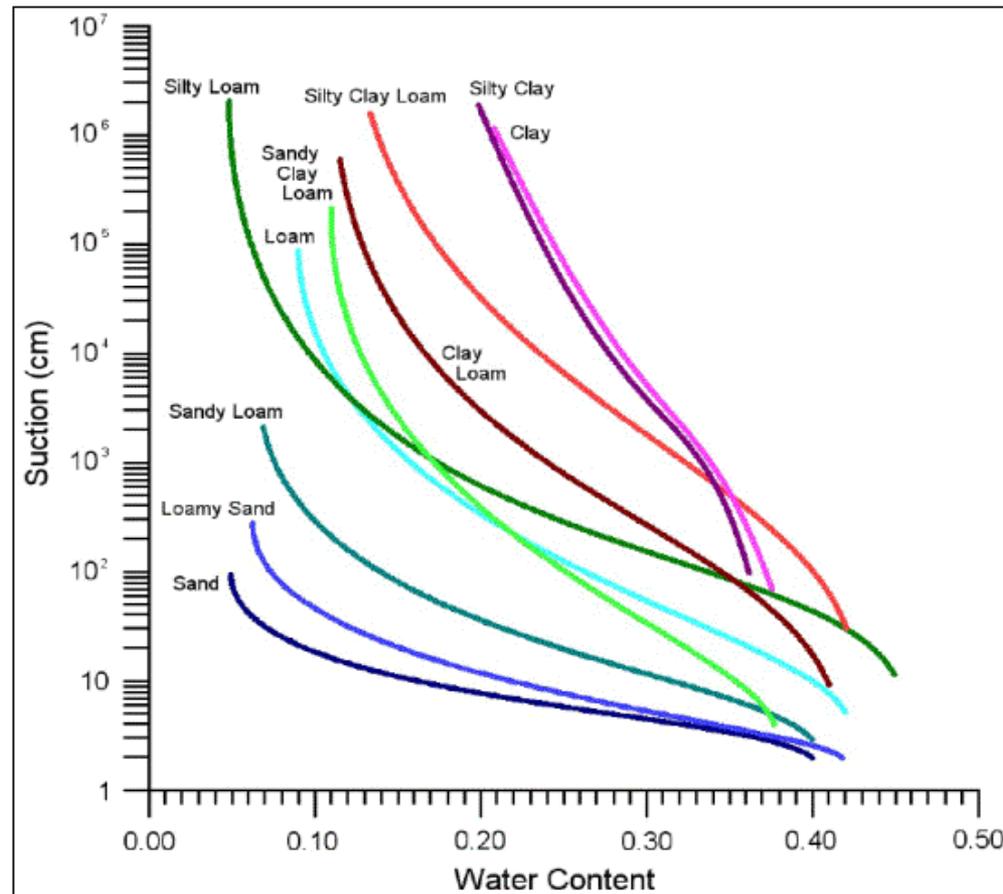
(API, 2004)

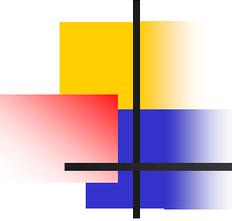
Distribuição da saturação de óleo na fase livre para diferentes solos



(API, 2004)

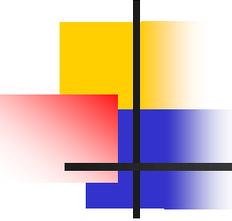
Curva característica da água para diferentes solos (API, 2004).





Particularidades do comportamento do óleo no subsolo

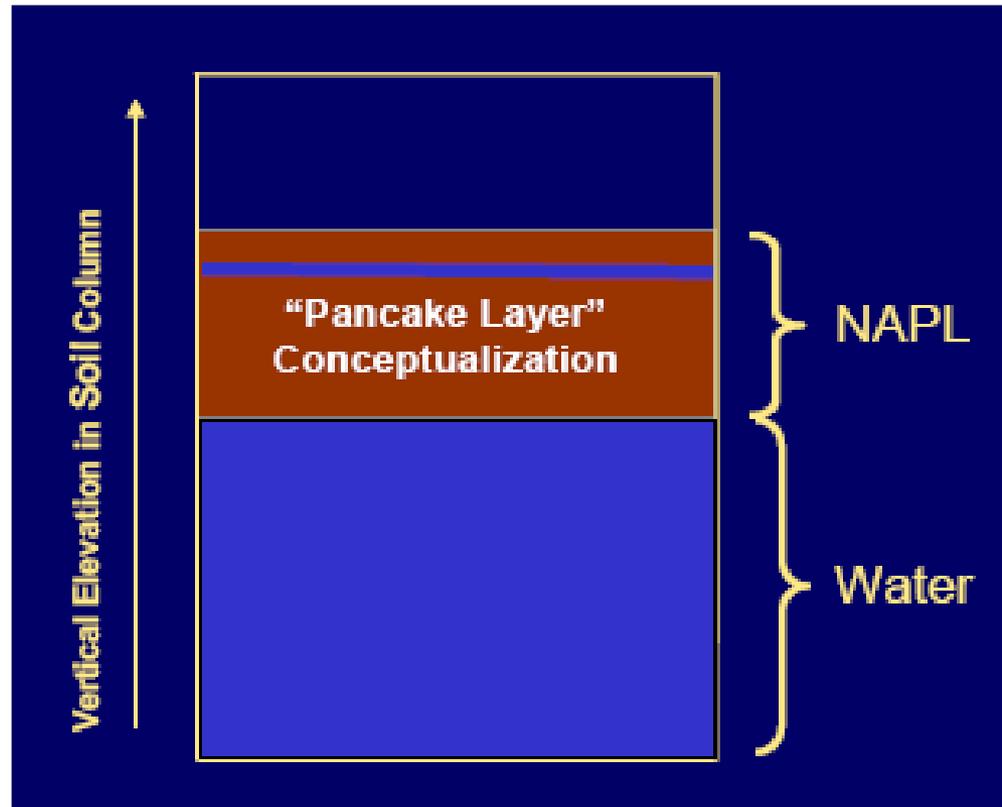
- Para um certo líquido, o raio do tubo capilar e a molhabilidade entre o líquido e o sólido relacionam-se respectivamente com a distribuição porosimétrica e a capacidade molhante do líquido no solo.
- Influência que o tipo de solo tem no comportamento capilar de um dado líquido: argilas e siltes apresentam uma resistência maior à secagem, representada por uma força capilar (ou sucção) maior.
- Isto pode ser explicado principalmente pelos poros finos que normalmente os solos argilosos e siltosos apresentam, que correspondem a tubos capilares de pequenos raios.



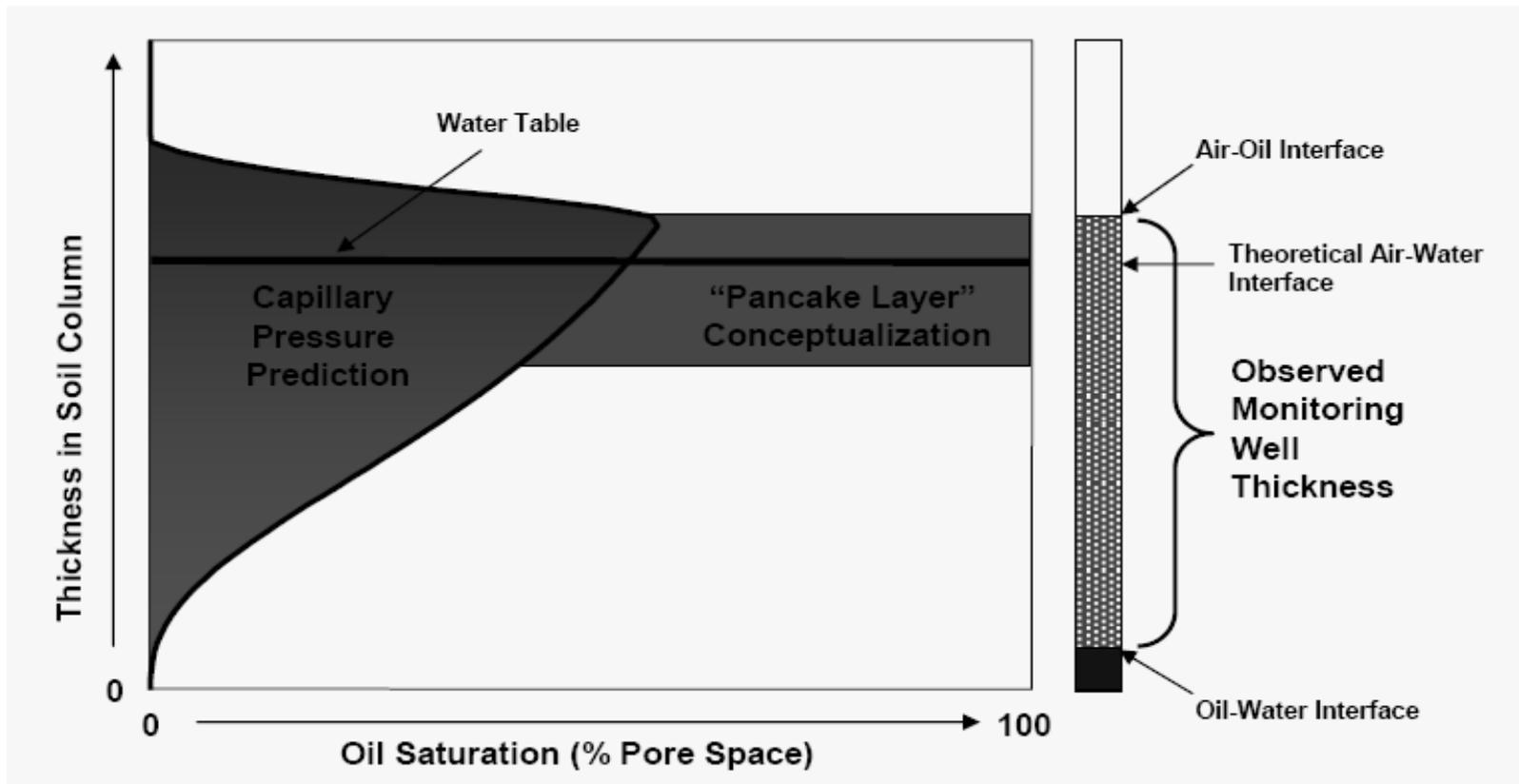
Particularidades do comportamento do óleo no subsolo

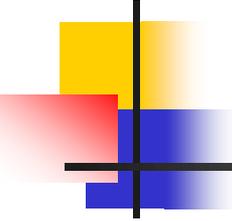
- **Previsões de recuperação do óleo no subsolo**
- A estimativa da quantidade de óleo livre ou móvel no subsolo não é simples.
- O modelo mais utilizado até hoje no Brasil é o “pancake model”, ou modelo de formação de lente, dos anos 80.
- O óleo, por ser mais leve do que a água, formaria uma lente suspensa sobre o lençol freático, com espessura e comprimento estimados pela fase livre observada em poços de monitoramento.

Pancake model



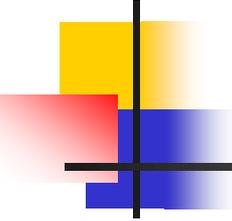
Pancake model x distribuição de saturação de óleo em profundidade





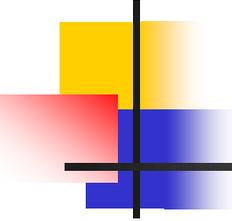
Pancake model

- Quanto à migração do óleo em forma de pluma, o “pancake model” considera que a lente de óleo migra sobre o lençol freático, carregada pelo mesmo.
- Os fatores que determinam a migração de óleo na forma de pluma são: características do fluido, permeabilidade relativa, condutividade hidráulica do meio poroso, gradiente hidráulico, pressão de deslocamento de fluido em gargantas ou gânglios, flutuação do nível d’água.
- Na maioria dos locais, segundo a API (2004), esses fatores combinados produzem uma pluma que é recuperável na porção central e não está se espalhando ou migrando.



Pancake model

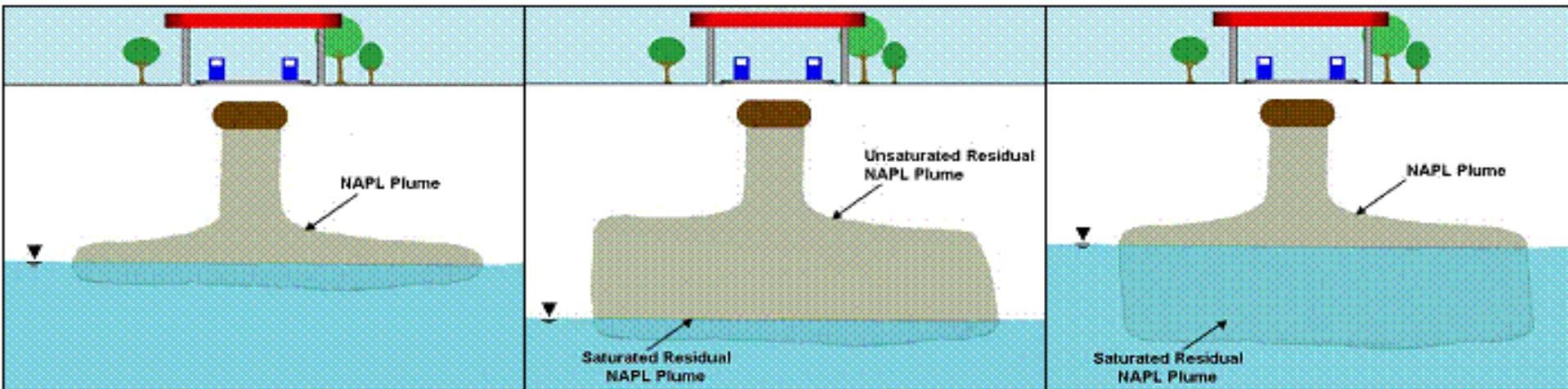
- Na previsão das dimensões da lente de óleo no “pancake model” apenas cerca de 1/3 da espessura de fase livre observada no poço é considerada como a espessura da lente.
- O modelo tem limitações, pois:
 - O óleo não flutua sobre a água, mas coexiste com a água nos poros do aquífero.
 - O óleo preenche apenas parcialmente os poros e a concentração de óleo diminui com a profundidade até que haja apenas água nos poros.
 - O grau de saturação do óleo é dependente das propriedades do óleo e do solo, do histórico de contaminação e do volume derramado.



Particularidades do comportamento do óleo no subsolo

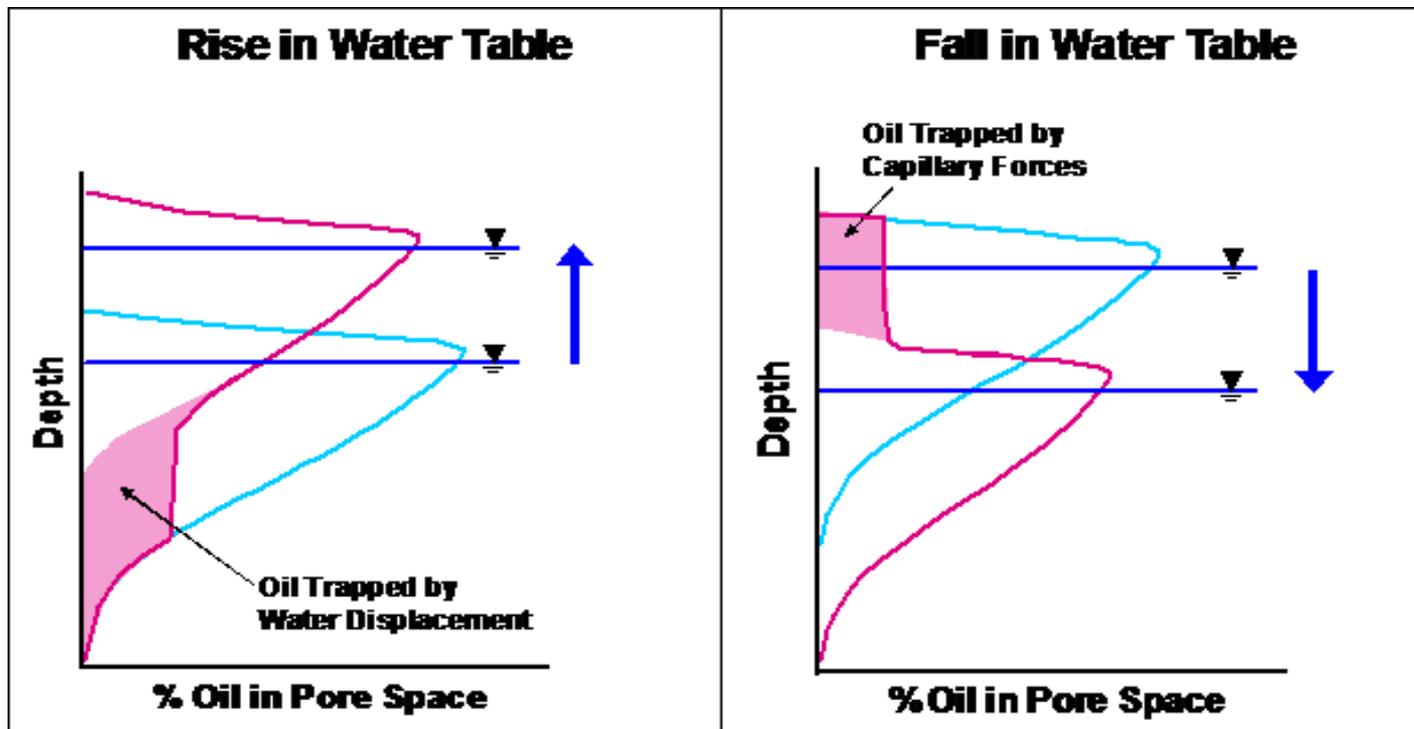
- **Variação do lençol freático**
- Um dos fenômenos que mais influencia a distribuição de óleo no perfil do solo, pois o óleo tende a acumular-se no topo do lençol freático ou nível d'água (NA). Quando o NA tem uma variação muito brusca, o óleo tende a mover-se verticalmente, em busca de sua estabilidade gravitacional, e somente quando o NA estabiliza, o óleo tende a escoar na direção da declividade do NA.

Influência da variação do NA no volume de solo contaminado



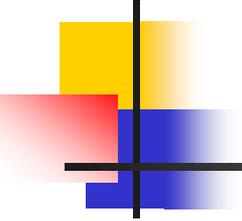
Aumento de volume de solo contaminado devido à variação do N.A.

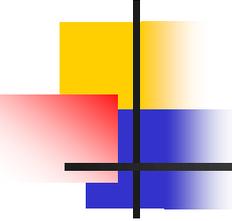
Massa de óleo aprisionada no solo devido à variação do NA



Subida do NA

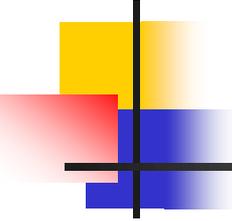
Descida do NA

- 
-
- Subida do nível d'água (em rosa): a distribuição inicial de óleo (em azul) é modificada; parte do óleo sobe com a água, porém outra parte fica retida; o ponto de saturação máxima sobe em cota e o grau de saturação de óleo correspondente é menor do que o grau de saturação máximo antes da subida do lençol.
 - Descida do nível d'água: parte do óleo não acompanha a água, ficando retida na zona vadosa.



Particularidades do comportamento do óleo no subsolo

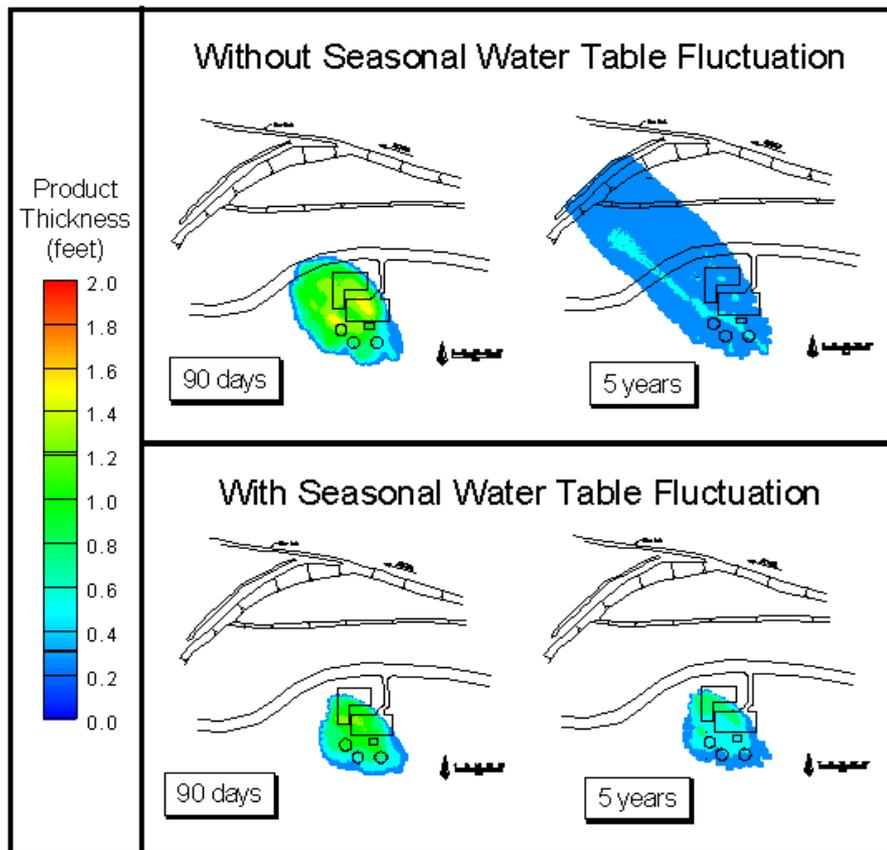
- Quando um fluido compartilha o meio com outro, forças capilares provocam uma resistência ao seu movimento, interferindo em sua permeabilidade.
- A quantidade residual de óleo e água não são as mesmas, isto porque a água tem maior afinidade (molhabilidade) com o solo do que o óleo diesel.
- Quanto maior a quantidade de óleo em relação aos vazios totais, maior é a mobilidade do mesmo. É exatamente esta concentração de óleo que define se o mesmo está em fase livre, capilar ou adsorvida, o que leva à conclusão de que não há uma divisão muito nítida entre uma e outra em termos do grau de saturação.



Particularidades do comportamento do óleo no subsolo

- Lençol freático estável: como o óleo estava predominantemente em fase livre devido ao equilíbrio em relação às forças verticais (gravidade e empuxo), ele pode escoar sob o gradiente hidráulico, resultando uma maior migração.
- Lençol freático muito variável: parte do óleo ficou aprisionada por capilaridade em poros finos do solo, tanto acima como abaixo do lençol freático, sem mobilidade.
- Outra conseqüência da variação do NA consiste na transferência de massa da fase livre para as fases adsorvida e capilar, a qual pode ocorrer em uma zona do subsolo ainda não contaminada pelo óleo; ou seja, a variação do NA pode induzir um aumento na quantidade de solo a ser tratado na remediação.

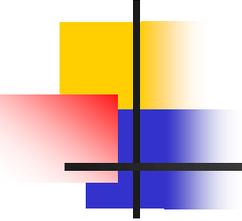
Influência da variação do lençol freático na migração horizontal do óleo



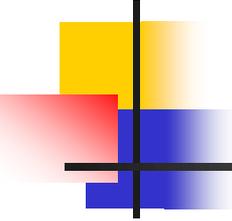
Duas situações de contaminação em dois diferentes tempos decorridos após a contaminação:

-lençol freático estável

-variações significativas do nível do lençol freático



COMPATIBILIDADE ENTRE ARGILAS E HIDROCARBONETOS LÍQUIDOS



Compatibilidade entre argilas e hidrocarbonetos líquidos

- Misturas de argila seca com substâncias orgânicas: quanto menor a constante dielétrica (menos polar o hidrocarboneto), maior a permeabilidade, devido à floculação.
- O efeito é maior para argilo-minerais mais ativos.
- Água: $\varepsilon \sim 80$
Etanol: $\varepsilon \sim 25$
Aromáticos: $\varepsilon \sim 2$

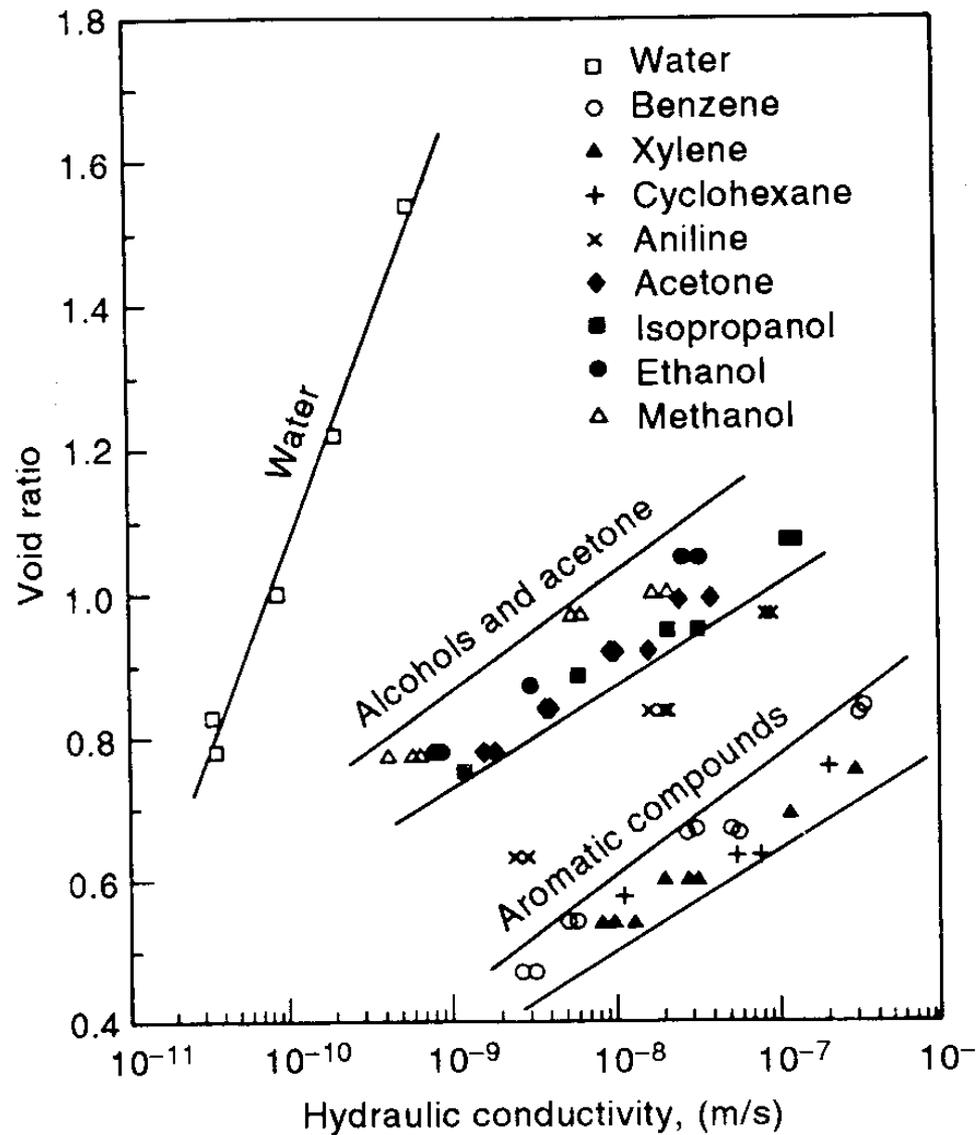


Figure 4.11 Directly measured hydraulic conductivity versus void ratio, all samples molded and permeated with the fluid indicated. (Modified from Fernandez and Quigley, 1985.)

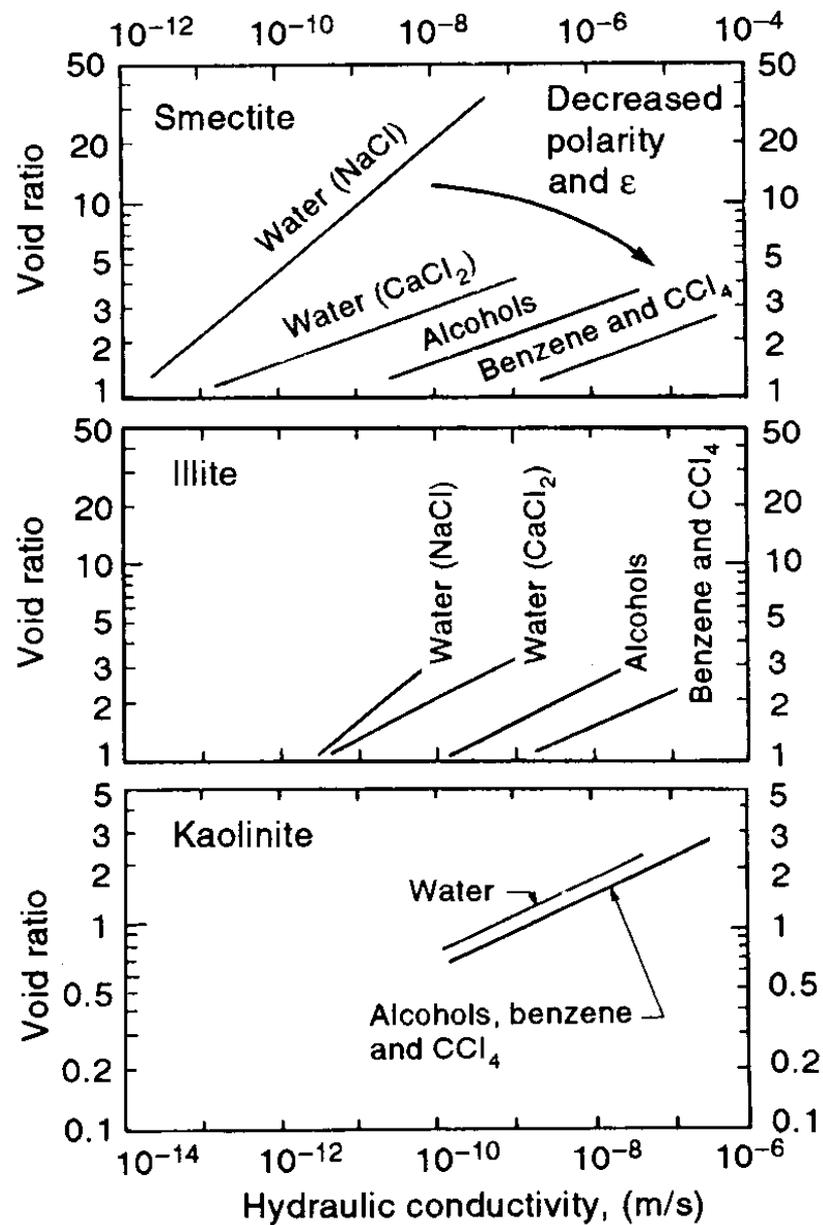
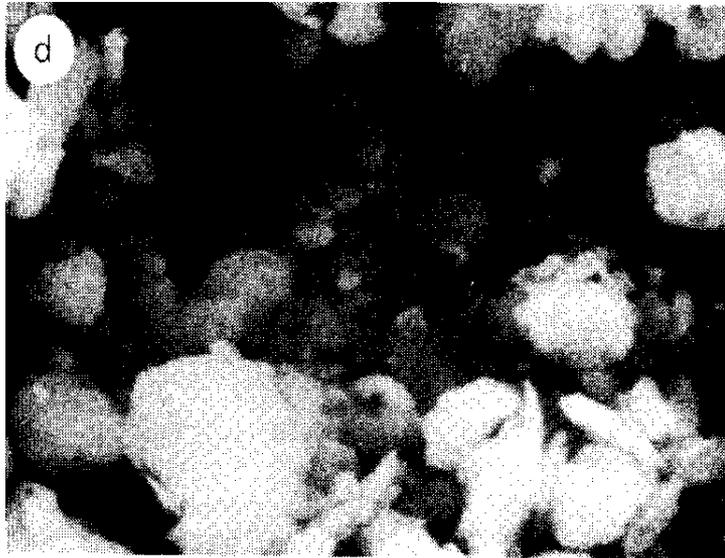
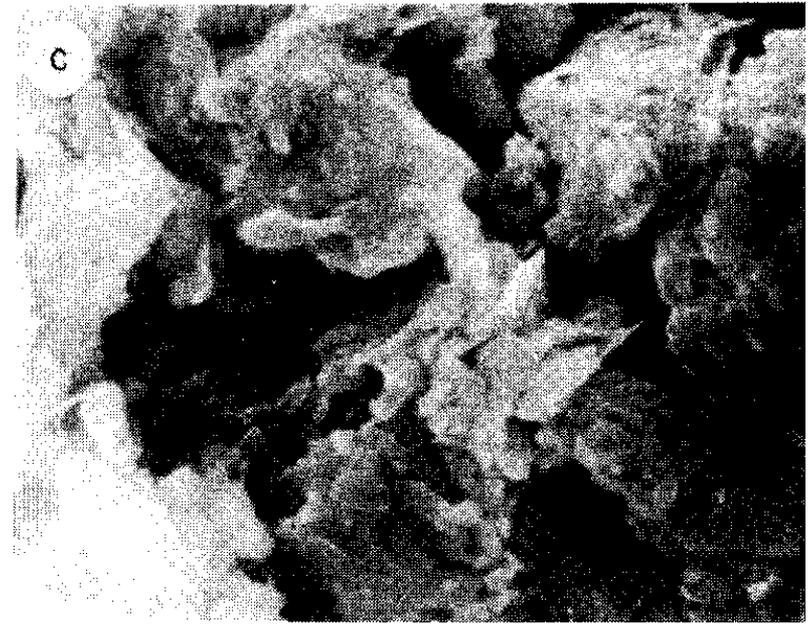
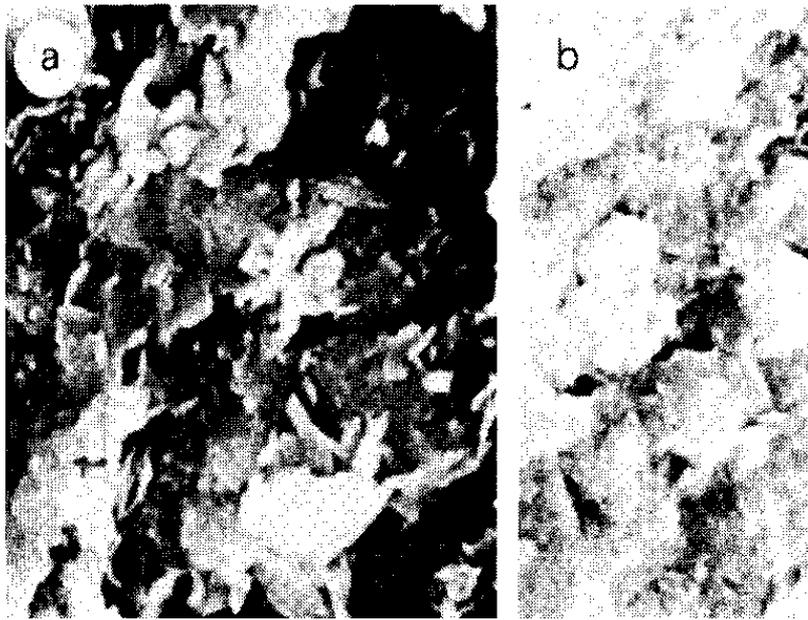
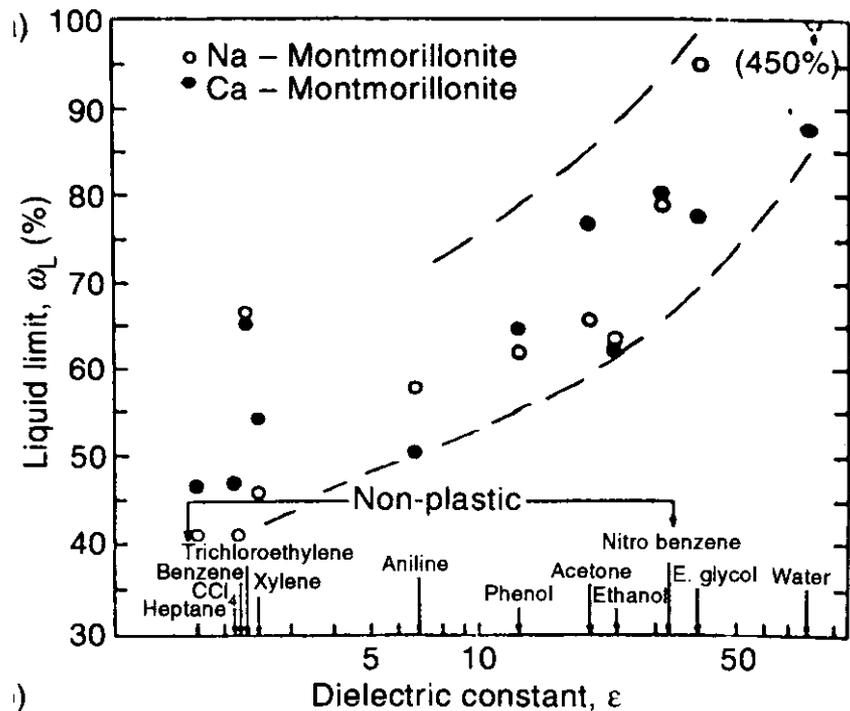


Figure 4.12 Hydraulic conductivity from consolidation tests versus void ratio for smectite, illite and kaolinite. (Adapted from Mesri and Olson, 1971.)



Scale
5 μ m

Figure 4.13 Scanning electron photomicrographs of vertical surface test samples: (a) fractured, water-molded clay; (b) cut and smeared water-molded; (c) alcohol-molded; (d) benzene-molded. (Fernandez and Quigley, 1985; reproduced with permission of the *Canadian Geotechnical Journal*.)



i)

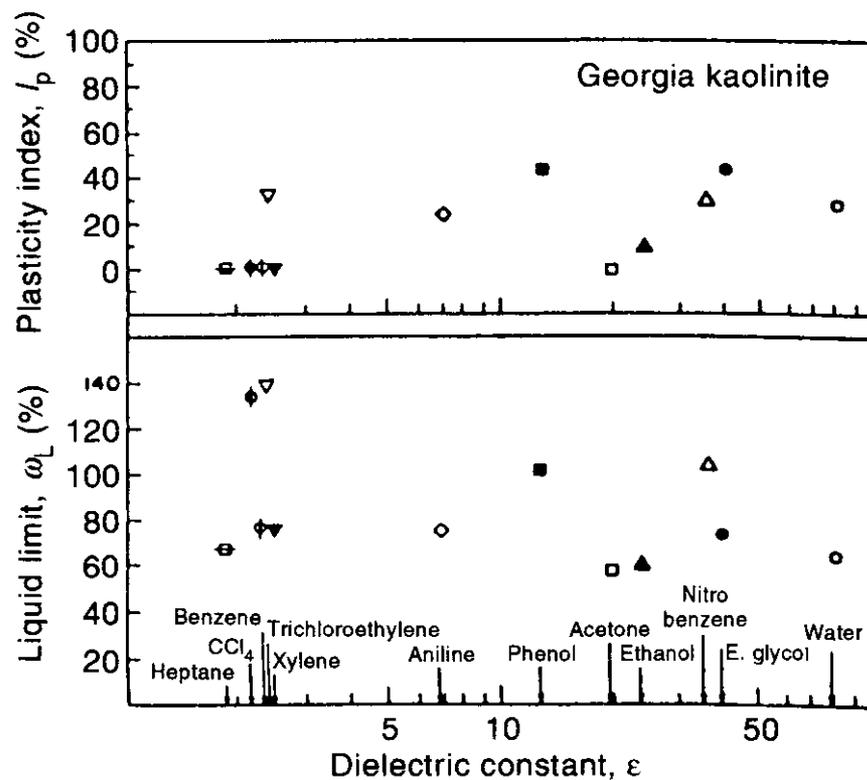


Figure 4.14 Liquid limit versus dielectric constant for a variety of molding fluids: (a) smectite; (b) kaolinite. (Acar and Seals, 1984; reproduced with permission, *Hazardous Waste*.)

Compatibilidade entre argilas e hidrocarbonetos líquidos

- Orgânicos insolúveis (NAPL) sobre argila compactada: tensão superficial cria uma membrana resistente que dificulta a penetração e o fluxo.
- Exemplo: fluxo de ciclohexano através de um corpo-de-prova de 20 mm de espessura.

H (m)	i	Volume total penetrado VTP (mL)	VTP/Vv (%)
0,26	13	2,4	
0,90	45		
1,80	90	3,1	
3,46	173	3,7	17

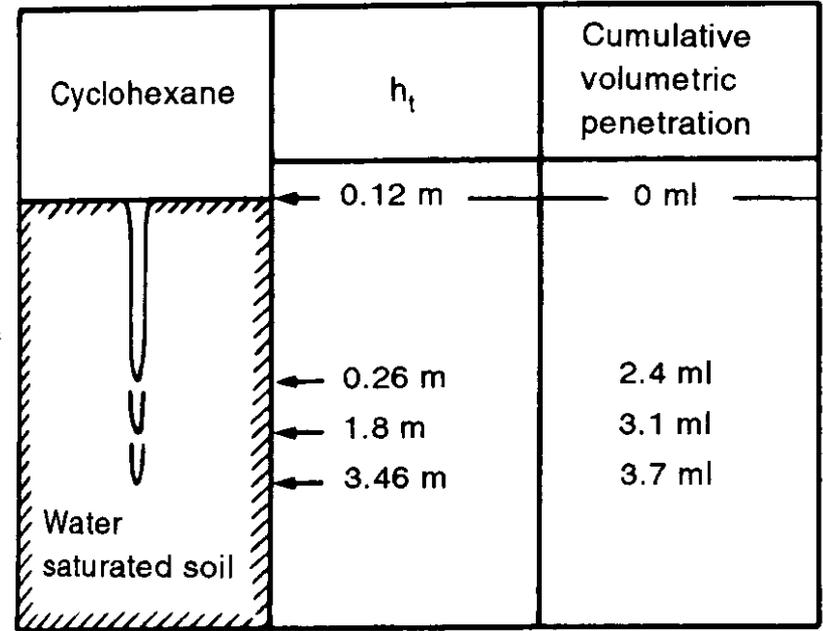
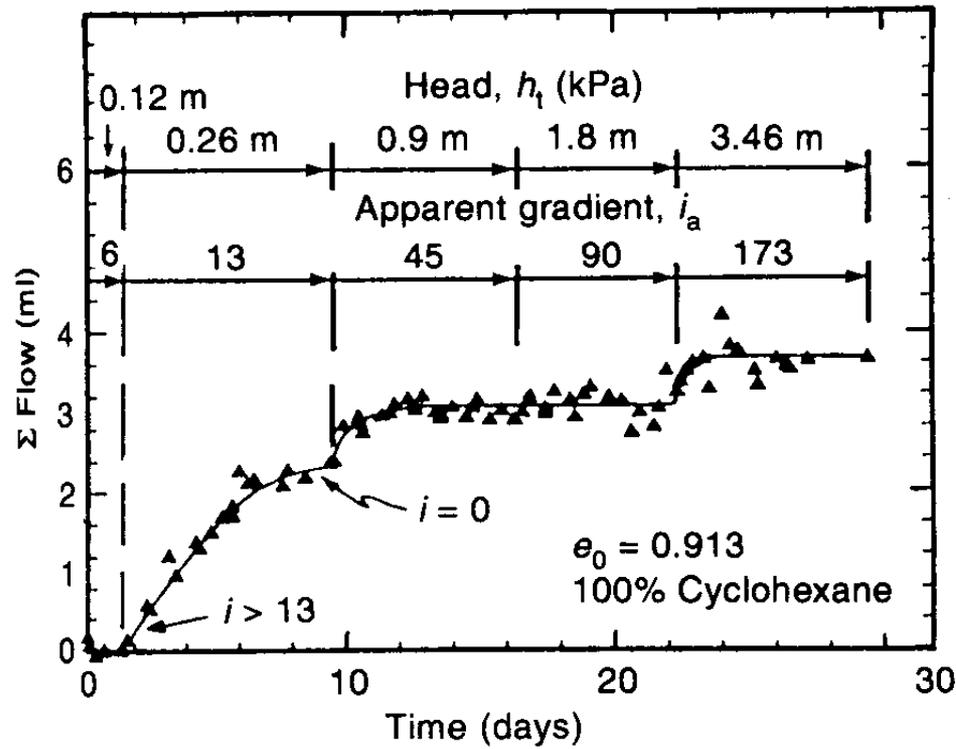


Figure 4.16 (a) Constant head tests for insoluble cyclohexane penetration into water-compacted clay (all data before breakthrough). (b) Schematic illustrating volumetric penetration of cyclohexane without breakthrough at three values of constant total head (one pore volume = 21.9 ml).

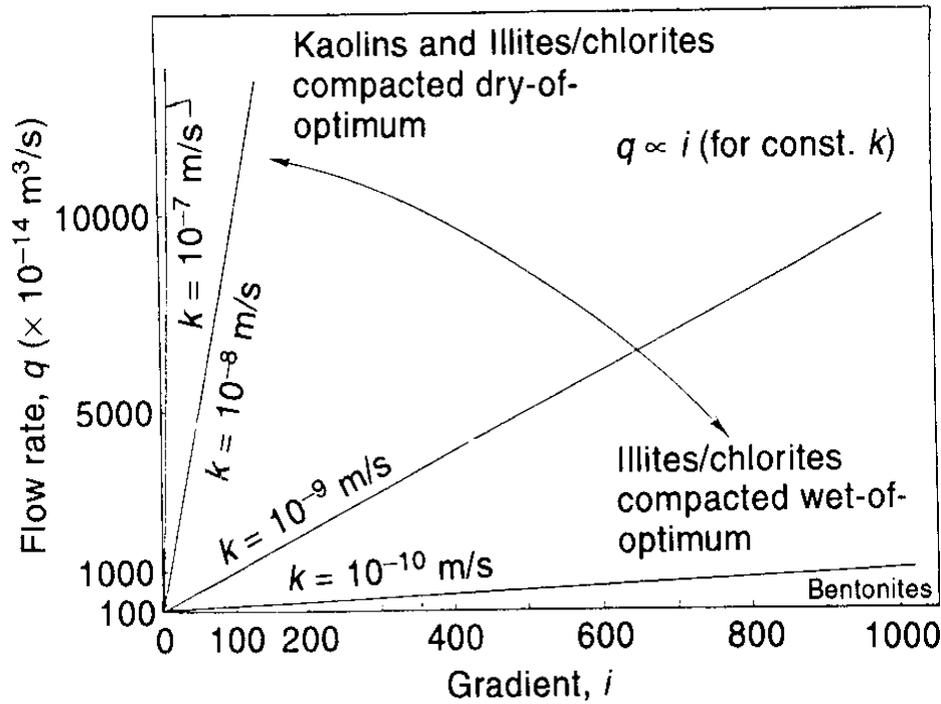


Figure 4.15 Darcy's law plotted as q versus i lines with the slope of each line representing a different k -value (unit cross-sectional area A assumed).

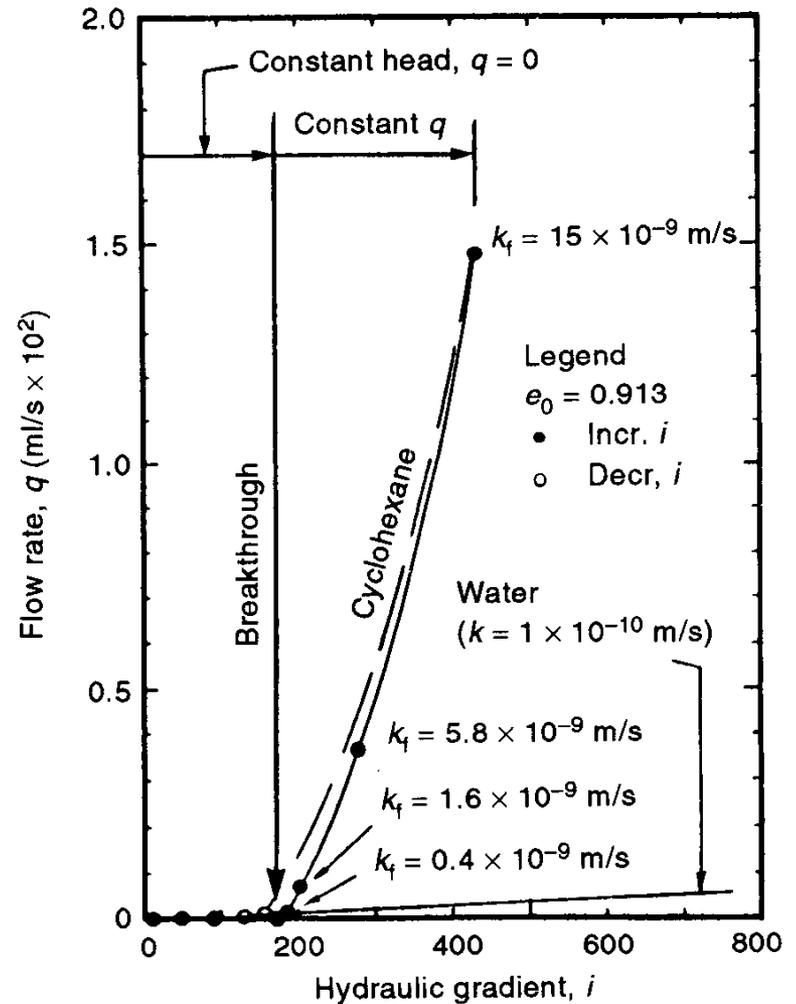
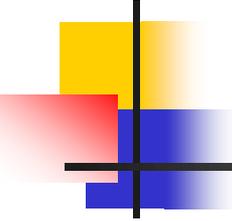


Figure 4.17 Flow rate versus gradient for insoluble cyclohexane flow through water-compacted brown silty clay. (Note that five constant head and four constant flow rate values are plotted.)



Compatibilidade entre argilas e hidrocarbonetos líquidos

- Aumento do gradiente forçou a passagem do hidrocarboneto através da água.
- Hidrocarbonetos líquidos insolúveis raramente ocupam mais do 6 a 10% do volume de vazios no final de um ensaio de permeabilidade, indicando fluxo por macroporos ou canais.
- Surfactantes são agentes que reduzem a tensão superficial de líquidos, reduzindo a resistência dos meniscos da argila compactada em contato com os hidrocarbonetos líquidos insolúveis.

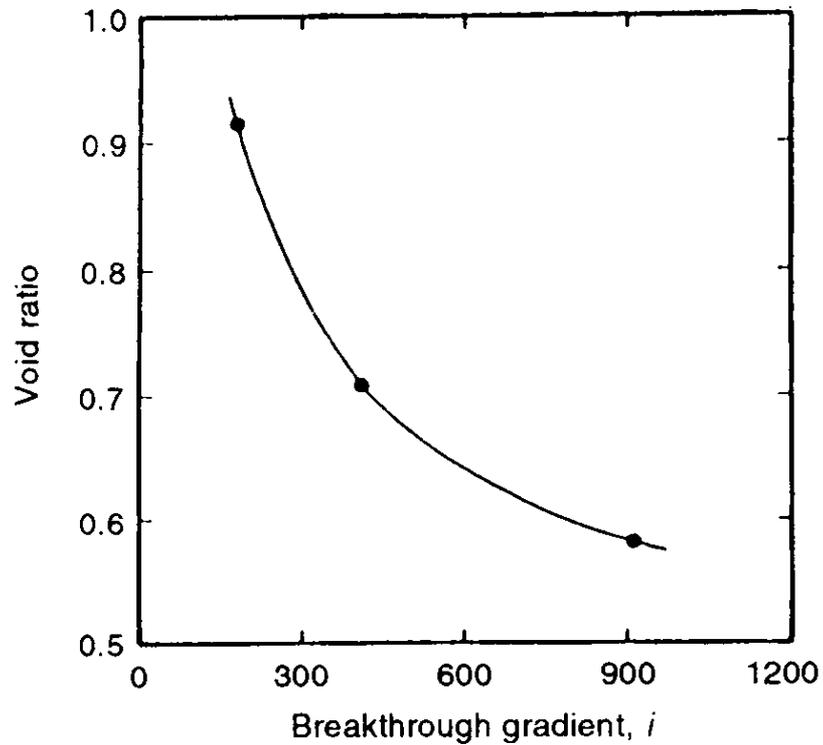


Figure 4.19 Breakthrough gradient versus void ratio.

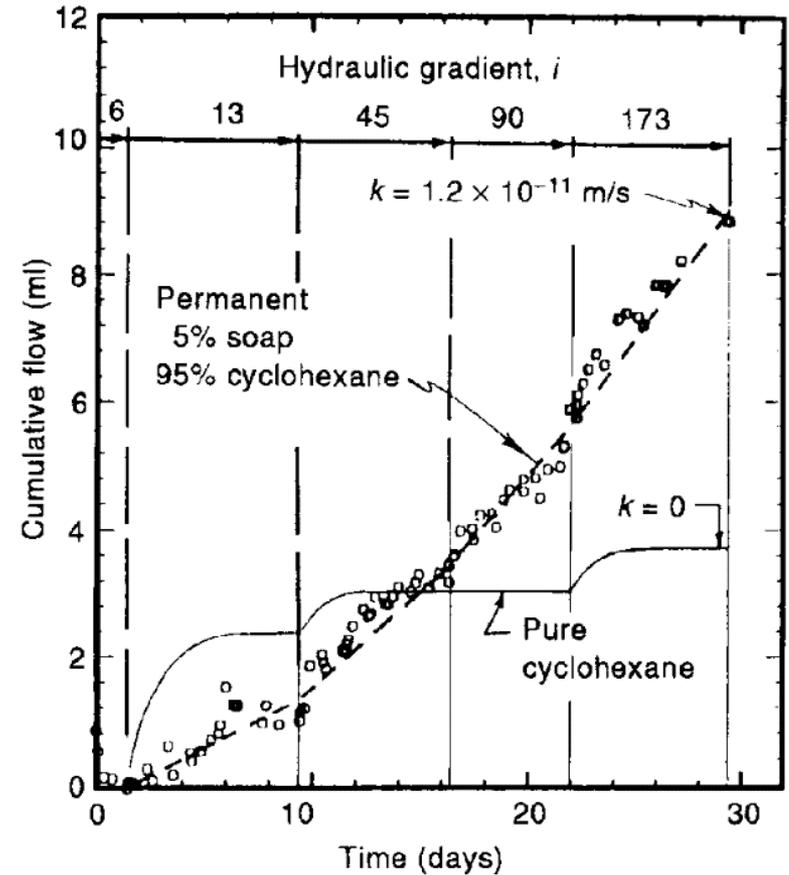


Figure 4.21 Constant head tests for insoluble cyclohexane penetration into water-compacted clay in the presence of 5% surfactant (soap). (Quigley and Fernandez, 1989; reproduced with permission of Balkema.)