

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,**  
**MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS**

**INFLUÊNCIA DE CARACTERÍSTICAS FÍSICAS,  
QUÍMICAS E MINERALÓGICAS DE DOIS  
LATOSSOLOS NA MOVIMENTAÇÃO DE  
DIESEL E BIODIESEL**

**Rodrigo Trindade Schlosser**

**Belo Horizonte**  
**2017**

**INFLUÊNCIA DE CARACTERÍSTICAS FÍSICAS,  
QUÍMICAS E MINERALÓGICAS DE DOIS  
LATOSSOLOS NA MOVIMENTAÇÃO DE  
DIESEL E BIODIESEL**

**Rodrigo Trindade Schlosser**

**Rodrigo Trindade Schlosser**

**INFLUÊNCIA DE CARACTERÍSTICAS FÍSICAS,  
QUÍMICAS E MINERALÓGICAS DE DOIS  
LATOSSOLOS NA MOVIMENTAÇÃO DE  
DIESEL E BIODIESEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Avaliação e gerenciamento de impactos e de riscos ambientais

Orientador: Antonio Teixeira de Matos

Coorientadora: Camila Costa de Amorim

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2017

S345i

Schlosser, Rodrigo Trindade.

Influência de características físicas, químicas e mineralógicas de dois latossolos na movimentação de diesel e biodiesel [manuscrito] / Rodrigo Trindade Schlosser. - 2017.  
ix, 135 f., enc.: il.

Orientador: Antonio Teixeira de Matos.  
Coorientadora: Camila Costa de Amorim.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexos: f. 126-135.

Bibliografia: f. 113-125.

1. Engenharia Sanitária - Teses. 2. Meio ambiente - Teses.  
3. Latossolos - Teses. 4. Combustíveis diesel - Teses. 5. Biodiesel - Teses. 6. Solubilidade - Teses. I. Matos, Antônio Teixeira de. II. Amaral, Camila Costa de Amorim. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 628(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos

Avenida Antônio Carlos, 6627 - 4º andar - 31270-901 - Belo Horizonte - BRASIL

Telefax: 55 (31) 3409-1882 - posgrad@desa.ufmg.br

<http://www.smarh.eng.ufmg.br>

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Influência de Características Físicas, Químicas e Mineralógicas de Dois Latossolos  
na Mobilidade de Diesel e Biodiesel

**RODRIGO TRINDADE SCHLOSSER**

Dissertação defendida e aprovada pela banca examinadora constituída pelos Senhores:

  
Prof. ANTONIO TEIXEIRA DE MATOS - Orientador

  
Prof.ª CAMILA COSTA DE AMORIM AMARAL

  
Prof. GUSTAVO FERREIRA SIMÕES

  
Prof. HENRY XAVIER CORSEUIL

Aprovada pelo Colegiado do PG SMARH

Versão Final aprovada por

\_\_\_\_\_  
Prof. Nilo de Oliveira Nascimento  
Coordenador

\_\_\_\_\_  
Prof. Antônio Teixeira de Matos  
Orientador

Belo Horizonte, 08 de março de 2017.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço imensamente a toda a minha família pela compreensão, carinho e pelo ombro amigo nas horas mais difíceis. À minha mãe, principal incentivadora e a quem devo tudo, não cabe no peito o orgulho e gratidão: esse documento é para ti. Ao meu pai, por todos os ensinamentos e carinho que me proporciona, sempre com um sorriso no rosto e otimismo invejável; à minha irmã, por seu apoio e carinho eterno; aos meus pais escolhidos, Vera e Julio, sempre presentes na minha vida: obrigado por estarem sempre ao meu lado! A Luana, minha cúmplice e mulher da minha vida, um exemplo de força e superação, pela paciência, amor e apoio incondicional nesses últimos dois anos. Agradeço aos meus avós maternos, Darci e Ana, por todos os ensinamentos dados, mesmo que por curto tempo. E, principalmente, meu avô Miro, por tudo que lutou ao longo da vida e que, junto com minha avó Christa, formou uma parte do meu caráter, auxiliando a trilhar meu caminho rumo à Academia.

Agradeço ao meu orientador Prof. Antonio Teixeira de Matos por aceitar esse desafio ao longo desses 2 anos de trabalho. Foi um constante aprendizado, não apenas na vida acadêmica mas para a vida. Obrigado pela disponibilidade, liberdade e essencial cobrança nas horas mais importantes.

Agradeço também à minha coorientadora Profa. Camila Costa de Amorim pela preciosa contribuição ao projeto, ensinamentos e apoio.

Agradeço imensamente a todos os amigos e colegas que fiz em Belo Horizonte, em especial às pessoas da sala de estudos (4620) e da República Parlamento. Não poderia ter recepção mais calorosa e não imaginava conhecer tantas pessoas incríveis, cada um com suas particularidades e pensamentos, e que muito contribuíram, tanto na vida acadêmica quanto pessoal. Dividi os melhores e piores momentos dessa etapa e o convívio com cada um de vocês fez esse período muito especial! Um agradecimento especial à Nicole, pela parceria, risadas e união desde o início do Mestrado, e ao Diogo pela ajuda incondicional e pelo coração imenso por todos. Agradeço aos amigos do DESA: Luizito, Higor, Lari, Jorgito e família, México, Iacy, Debora, meus amigos colombianos e tantos outros pelos momentos de descontração e pelos churrascos inesquecíveis.

Agradeço imensamente aos membros do GruPOA, pela grande contribuição acadêmica e pela convivência com cada um de vocês fez esse período muito especial! As “tardes perdidas” não poderiam ser mais proveitosas e divertidas. Agradeço imensamente aos ICs do grupo, principalmente ao Bruno, que “permitem que isso tudo aconteça”. Agradeço também à Marcus Vinícius, Sandrine, Eliz, Érico, Gabriel e Gabi pelo envolvimento direto e indireto no projeto e, especialmente, ao Marcus por toda a ajuda na condução dos experimentos.

Agradeço também a todos os professores do DESA que me acompanharam ao longo do mestrado, em especial ao Prof. Gustavo, não apenas por aceitar o convite para participação da banca, mas por, mesmo sem nenhum vínculo com a pesquisa, ter fornecido seu tempo com a pesquisa. Ao professor da Química, Patterson Souza pelas contribuições e tempo dedicado ao projeto.

Agradeço à Ipiranga pelo fornecimento dos combustíveis para a pesquisa.

À CAPES, CNPQ e FAPEMIG pelo financiamento dos recursos necessários ao desenvolvimento desse trabalho.

Por fim, agradeço à vida por todas as oportunidades dadas, formando meu ser e trazendo diariamente os melhores momentos que se possa ter, tornando meus planos uma realidade!

*“Happiness is only real when shared”*

*(Christopher McCandless)*

## RESUMO

A partir da vasta ocorrência de solos e águas subterrâneas contaminadas por produtos de derivados de petróleo, estudos para melhor compreensão dos processos que envolvem a movimentação e interação dos contaminantes com o meio poroso são essenciais para auxiliar nos diagnósticos ambientais e na escolha das melhores técnicas de controle e remediação. Neste estudo se propôs a avaliar a influência das características de um Latossolo Ferrífero (LF) e um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) no comportamento de diesel e biodiesel e suas misturas, preparadas em diferentes proporções nesses meios porosos. O estudo foi dividido em etapas que objetivaram: i) quantificar a solubilidade em água, sob agitação, dos compostos presentes em diferentes misturas de diesel/biodiesel; ii) obter a capacidade de sorção de diesel/biodiesel nos solos estudados sob diferentes graus de saturação com água em meio dinâmico e por ensaios de equilíbrio em lote; iii) avaliar o transporte dos contaminantes dissolvidos em água nos solos estudados. Os resultados obtidos evidenciaram relação linear entre a concentração na fração solúvel em água (FSA) de carbono orgânico dissolvido (COD) e a proporção de biodiesel no diesel, porém, sem perceptível influência das proporções de diluição com água e a concentração de COD nas soluções, à exceção da diluição 1:1. Verificou-se redução na capacidade de retenção (CR) dos combustíveis em ambos latossolos com o aumento no grau de saturação inicial do solo, sendo que o LVA proporcionou maior CR dos combustíveis que o LF, devido ao seu maior teor de matéria orgânica, silte e argila, dentre outros fatores. Nos ensaios de movimentação da fase livre, observou-se maior taxa de infiltração/percolação e condutividade de diesel e biodiesel no LF que no LVA, além de influência direta do grau de saturação inicial com água em ambos os solos. A partir do método de equilíbrio em lote, não foi obtido sucesso na separação das fases absorvidas e adsorvidas dos combustíveis, entretanto verificou-se que o grau de saturação inicial, com água, nas amostras de solo influenciou consideravelmente a sorção das fases livres do diesel e biodiesel, sendo o LVA mais sortivo que o LF. Por fim, os ensaios de coluna mostraram que o fator de retardamento (R) no LF foi próximo de 3 não tendo sido possível obter o valor de R no LVA em razão da sua elevada capacidade de retenção da fração solúvel.

Palavras-chave: Latossolos; Diesel; Biodiesel; Solubilidade; Capacidade de Retenção; Sorção; Fator de Retardamento.

## ABSTRACT

Because of the large soil and groundwater contamination by petroleum products, studies to better understand the process of contaminants movement and interaction with the porous media are important to assist in environmental diagnostics and to take the best option in control and remediation techniques. In this context, this study purpose was to evaluate influence of a Ferralsol oxisol (LF) and a Red-Yellow Oxisol (LVA) characteristics in the diesel, biodiesel and their different mixtures behavior in this porous media. The study was divided in four stages: (i) water solubility quantification, under compounds present in different diesel/biodiesel mixtures agitation; ii) diesel/biodiesel sorption capacity determination in the mentioned soils under water saturation different degrees in dynamic environment and by batch equilibrium tests; iii) water dissolved contaminants transport evaluation in the studied soils. The results presented a linear behavior between the concentration in the dissolved organic carbon (DOC) soluble fraction and the proportion of biodiesel in the diesel, however, with no noticeable influence of the proportions of water dilution and DOC concentration in the solutions, with the exception of the 1:1 dilution. There was a reduction in the fuels retention capacity (RC) in both oxisols with the soil initial saturation level increase, being that the LVA provided fuels higher RC than the LF due to its higher content of organic matter, silt and clay, among other factors. In the free-phase movement tests, a higher rate of infiltration/percolation and diesel and biodiesel higher conductivity were observed in LF than in LVA, besides initial saturation degree direct influence with soil water in both soils. From the batch equilibrium method, no success was obtained in the separation of absorbed and adsorbed phases from the fuels, however, it was verified that the initial saturation degree with water in the soil samples influenced considerably the diesel and biodiesel free phases sorption, being the LVA more sorptive than LF. Finally, the column tests presented that the LF Retardation Factor (R) was close to 3 being not possible to obtain the R-value in the LVA because of its high soluble fraction retention capacity.

Keywords: Oxisols; Diesel; Biodiesel; Solubility; Retention Capacity; Sorption; Retardation Factor.

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>VII</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>X</b>
<b>LISTA DE QUADROS.....</b>	<b>XI</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....</b>	<b>XII</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2 JUSTIFICATIVA .....</b>	<b>17</b>
<b>3 OBJETIVOS .....</b>	<b>18</b>
3.1 OBJETIVO GERAL .....	18
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	18
<b>4 REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>19</b>
4.1 CONTAMINAÇÃO DE SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS.....	19
4.2 DIESEL NA CADEIA PRODUTIVA E O USO DO BIOCOMBUSTÍVEIS .....	22
4.3 O COMPORTAMENTO DOS LNAPLS NO MEIO POROSO.....	27
4.4 FATORES QUE INFLUENCIAM A MOVIMENTAÇÃO DOS LNAPL NO MEIO POROSO .....	31
4.4.1 <i>Massa específica (densidade absoluta) dos fluidos.....</i>	<i>31</i>
4.4.2 <i>Tensão Interfacial e pressão capilar.....</i>	<i>31</i>
4.4.3 <i>Molhabilidade.....</i>	<i>32</i>
4.4.4 <i>Viscosidade.....</i>	<i>34</i>
4.4.5 <i>Solubilidade química.....</i>	<i>34</i>
4.4.6 <i>Volatilidade .....</i>	<i>40</i>
4.4.7 <i>Textura e estrutura dos poros.....</i>	<i>41</i>
4.4.8 <i>Sorção.....</i>	<i>41</i>
4.4.9 <i>Fração de saturação e fração de saturação residual .....</i>	<i>46</i>
4.4.10 <i>Condutividade dos fluidos e permeabilidade do meio poroso .....</i>	<i>49</i>
<b>5 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>55</b>
5.1 MATERIAIS .....	55
5.1.1 <i>Coleta e amostragem dos solos estudados .....</i>	<i>55</i>
5.1.2 <i>Caracterização física, química e mineralógica dos solos estudados.....</i>	<i>58</i>

5.1.3	<i>Diesel e Biodiesel</i> .....	61
5.2	METODOLOGIA DE ANÁLISE.....	61
5.2.1	<i>Potencial Hidrogeniônico - pH</i> .....	61
5.2.2	<i>Potencial Redox - Eh</i> .....	61
5.2.3	<i>Carbono Orgânico Dissolvido – COD</i> .....	62
5.2.4	<i>Carbono Total em sólidos – COT</i> .....	62
5.2.5	<i>Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas – CG-MS</i> .....	62
5.3	EXPERIMENTOS REALIZADOS .....	63
5.3.1	<i>Etapa 1: Determinação da solubilidade das misturas em água</i> .....	63
5.3.2	<i>Etapa 2: Obtenção da capacidade de retenção do diesel e biodiesel e estudo da movimentação da fase livre no material do solo</i> .....	67
5.3.3	<i>Etapa 3: Quantificação das formas de retenção de combustíveis ao material sólido do meio poroso</i> .....	72
5.3.4	<i>Etapa 4: Determinação do fator de retardamento de constituintes de diesel-biodiesel nos solos</i> .....	75
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>78</b>
6.1	CARACTERÍSTICAS DO SOLO .....	78
6.2	DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE EM ÁGUA DO CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO (COD) DAS MISTURAS .....	79
6.3	RETENÇÃO DOS DIFERENTES COMBUSTÍVEIS NAS COLUNAS DE SOLO.....	85
6.4	MOVIMENTAÇÃO DA FASE LIVRE NO MATERIAL DO SOLO .....	91
6.5	DETERMINAÇÃO DAS FORMAS DE RETENÇÃO DO DIESEL E BIODIESEL NOS SOLOS.....	100
6.6	DETERMINAÇÃO DO FATOR DE RETARDAMENTO DE CONSTITUINTES DAS MISTURAS NOS SOLOS .....	105
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>108</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>110</b>
<b>8</b>	<b>ANEXOS</b> .....	<b>123</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 - Reação de transesterificação na forma simplificada.....	25
Figura 4.2 – Evolução da produção de biodiesel (B100) entre 2005 e 2015.....	26
Figura 4.3 - Representação esquemática do modelo conceitual a partir do derramamento de um LNAPL no solo e sua migração através do aquífero. ....	28
Figura 4.4 – Relação entre o ângulo de contato e as tensões interfaciais. ....	33
Figura 4.5 - Formas de retenção da água no solo retida no solo por efeitos de adsorção e forças capilares.....	42
Figura 4.6 - Representação dos modelos de sorção Linear (LI), de Freundlich (FR) e de Langmuir (LG), para a condição de equilíbrio químico.....	45
Figura 4.7 - Curvas de permeabilidade relativa hipotéticas para água e LNAPL, em meio poroso. ....	51
Figura 5.1 - Etapas metodológicas do presente estudo.....	55
Figura 5.2 - Detalhe do perfil e da localização de coleta de amostras do Latossolo Ferrífero (LF) no município de Nova Lima-MG. ....	56
Figura 5.3 - Detalhe do perfil e da localização de coleta de amostras do Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) no município de Belo Horizonte.....	56
Figura 5.4 - Análise mineralógica por difratometria de raios-X (DRX) dos solos LF (a) e LVA (b) .....	60
Figura 5.5 - Curva de calibração do padrão de biftalato para análises de COT em meio sólido. ....	62
Figura 5.6 - Determinação do tempo de equilíbrio das concentrações de COD na fração solúvel em água.....	65
Figura 5.7 - Processo de agitação e coleta das frações solúveis em água (FSA) a serem analisadas em termos de de COD e BTEX.....	66
Figura 5.8 - Desenho esquemático do equipamento utilizado para obtenção da saturação residual e capacidade de retenção do diesel, biodiesel e suas misturas em amostras de solo. .	68
Figura 5.9 - Processo de escoamento e coleta dos fluidos drenados pelas colunas de solo sob distintos graus de saturação (S) .....	69
Figura 5.10 - Desenho esquemático dos ensaios de infiltração/percolação de LNAPLs sob colunas de solo. ....	71

Figura 5.11 – Equipamentos utilizados para mistura do LNAPL na amostra de solo por agitação (a) e sua posterior separação, por centrifugação (b).....	74
Figura 5.12 - Detalhe das amostras de solo após a mistura, por agitação (a) com o LNAPL e após sua centrifugação (b) .....	75
Figura 5.13 – Procedimentos de medição do volume e coleta de amostras no ensaios de coluna para determinação do fator de retardamento de COD do LF e LVA. ....	77
Figura 6.1 - Coleta das amostras da fração solúvel em água e a formação de emulsificantes com o aumento nas proporções de biodiesel na mistura. ....	79
Figura 6.2 - Concentração de COD em solução aquosa proveniente da diluição de diferentes misturas diesel-biodiesel com água. ....	80
Figura 6.3. Curvas de COD na fase aquosa em relação à proporção de biodiesel nas diluições estudadas.....	82
Figura 6.4 – Áreas do pico resposta das substâncias BTEX na fração solúvel em água, das misturas de diesel/biodiesel, nas proporções 0, 7, 10, 20 e 50% de biodiesel, em termos de volume, em uma diluição de 1:10 óleo:água. ....	84
Figura 6.5 - Fração da saturação residual das misturas diesel-biodiesel, expressa em termos de fração do volume de poros (VP), em amostras de Latossolo Ferrífero, sob diferentes graus de saturação inicial com água.....	85
Figura 6.6 - Fração da saturação residual das misturas diesel-biodiesel, expressa em termos de fração do volume de poros (VP), em amostras de Latossolo Vermelho-Amarelo, sob diferentes graus de saturação inicial com água. ....	86
Figura 6.7 - Detalhe do lixiviado coletado após o escoamento de diesel - B0 (a) e biodiesel - B100 (b) aplicado sobre as colunas de solo com diferentes graus de saturação inicial com água. ....	89
Figura 6.8 – Profundidade média da frente de avanço do diesel (B0) e biodiesel (B100) com o tempo nas colunas de LF e LVA com diferentes graus de saturação inicial com água.....	92
Figura 6.9 - Valores médios de condutividade do diesel e biodiesel em função do grau de saturação de amostras de LF e LVA com água. ....	99
Figura 6.10 - Concentração de CO referente ao diesel (B0) e biodiesel (B100) adsorvidos em amostras de LVA, com o tempo de agitação da mistura solo-combustível.....	101
Figura 6.11 - Teor sorvido e exclusivamente adsorvido de CO na fase sólida de amostras de LVA misturadas com B0. ....	102

Figura 6.12 - Teor de CO sorvido em amostras de LF, após ser misturado com diesel (a) e biodiesel (b) e, posteriormente, centrifugado e, da mesma forma, do LVA com diesel (c) e biodiesel (d).....	103
Figura 6.13 – Curva de eluição da concentração de COD associada ao B10, no Latossolo Ferrífero.....	105
Figura 6.14 – Curva de eluição da concentração de COD associada ao B10, no Latossolo Vermelho-Amarelo.....	106

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Lista de valores orientadores para solos e águas subterrâneas (Fonte: BRASIL, 2009; USEPA, 2016; VROM, 2013).....	22
Tabela 5.1 - Caracterização física e química dos solos utilizados no presente estudo.....	59
Tabela 5.2 - Características dos LNAPLs utilizados no presente estudo .....	61
Tabela 5.3 - Condições operacionais utilizadas na GC-MS para determinação das concentrações de BTEX.....	63
Tabela 5.4 - Composição das misturas com água deionizada, diesel e biodiesel para a obtenção da pré-estabelecida fração solúvel em água (FSA) de BTEX. ....	66
Tabela 6.1 – Capacidade de retenção de diesel, biodiesel e misturas em amostras dos dois solos analisados sob diferentes graus de saturação (S).....	87
Tabela 6.2 – Resultados dos ensaios de determinação da condutividade do óleo diesel e biodiesel em colunas preenchidas com amostras de LF e LVA.....	98

## LISTA DE QUADROS

Quadro 4.1 - Resultados de concentração da fração solúvel em água obtidos em diferentes estudos. ....	39
Quadro 4.2 – Resultados de ensaios de retenção de NAPL obtidos por diferentes estudos.....	48
Quadro 4.3 - Estudos sobre a movimentação dos compostos NAPLs em colunas de diferentes meios porosos. ....	53

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

<b>ANP</b>	Agência Nacional de Petróleo
<b>BTEX</b>	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
<b>CC</b>	Capacidade de Campo
<b>CETESB</b>	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
<b>COD</b>	Carbono Orgânico Dissolvido
<b>COSV</b>	Compostos orgânicos semi-voláteis
<b>COT</b>	Carbono Orgânico Total
<b>COV</b>	Compostos orgânicos voláteis
<b>CR</b>	Capacidade de Retenção
<b><i>DNAPL</i></b>	<i>Dense Non-Aqueous Phase Liquids</i>
<b><i>DRO</i></b>	<i>Diesel Range Organics</i>
<b>DRX</b>	Difratometria de raios-X
<b>FEAM</b>	Fundação Estadual do Meio Ambiente
<b>FSA</b>	Fração Solúvel em água
<b>GC-MS</b>	Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa
<b>GS</b>	Grau de Saturação
<b>HPA</b>	Hydrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
<b>HTP</b>	Hydrocarbonetos Totais de Petróleo
<b>IBGE</b>	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
<b>LF</b>	Latossolo Ferrífero
<b><i>LNAPL</i></b>	<i>Light Nonaqueous Liquid Phase</i>
<b>LVA</b>	Latossolo Vermelho-Amarelo
<b>PNPB</b>	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
<b><i>SIM</i></b>	<i>Selected Ion Monitoring</i>
<b>Sr</b>	Saturação Residual
<b>TFSA</b>	Terra Fina Seca ao Ar
<b>USEPA</b>	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
<b>VP</b>	Volume de poros
<b>WSF</b>	<i>Water-Soluble Fraction</i>

# 1 INTRODUÇÃO

O suprimento energético mundial a partir de produtos de petróleo ainda é essencial à cadeia produtiva, sendo a extração, o refino, o processamento, o transporte e sua utilização uma necessidade. No entanto, estes processos representam riscos cada vez maiores de eventos passíveis de contaminação dos solos e águas subterrâneas por hidrocarbonetos presentes no petróleo (CHUNG *et al.*, 2007; TAHHAN *et al.*, 2011). Uma das principais fontes dessas contaminações são os vazamentos acidentais, tanto nas atividades de refinamento, como na distribuição e armazenamento em tanques subterrâneos de combustíveis em postos de abastecimento (NADIM *et al.*, 2001; SERRANO; GALLEGOS; GONZÁLEZ, 2006; CETESB, 2015).

Os hidrocarbonetos totais de petróleo (HTPs) são, tipicamente, misturas orgânicas complexas compostas de multicomponentes químicos. Dentre estes, estão compostos monoaromáticos como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos totais (BTEX) e os policíclicos aromáticos (HPAs), que são compostos orgânicos voláteis (COVs) e semivoláteis (COSV). São compostos de elevado potencial contaminador, persistentes no meio e, sob determinadas concentrações em solos e águas subterrâneas, podem representar riscos ao ambiente e à saúde humana, por serem cancerígenos, mutagênicos e teratogênicos (IARC, 2010; BRASIL, 2014; ATSDR, 2015).

Dentre os produtos de petróleo, o diesel puro (B0) é um combustível caracterizado como uma mistura LNAPL (*Light Non-Aqueous Phase Liquids*), sendo o mais utilizado na cadeia produtiva brasileira, tendo sido consumido, somente no ano de 2015, aproximadamente, 57 milhões de metros cúbicos (ANP, 2016). Essa demanda de combustíveis pode aumentar o risco de contaminação de solos e águas subterrâneas decorrentes de acidentes e vazamentos ao longo de sua produção, transporte e armazenamento (RAMOS *et al.*, 2014).

Além disso, ao longo das últimas décadas, no Brasil e no mundo, tem aumentado o interesse na utilização de combustíveis alternativos, como forma de utilizar fontes de energias renováveis para minimizar a dependência de combustíveis fósseis nos setores de transporte e nas atividades industriais (MOURAD; WALTER, 2011; OPEC, 2015). Atualmente, o biodiesel vem sendo um dos biocombustíveis mais produzidos e consumidos no mundo e, no Brasil, o diesel comercializado para fins de transporte vem recebendo, obrigatoriamente, desde 2007, uma

parcela de biodiesel em sua mistura (BRASIL, 2005). O percentual de biodiesel no diesel comercial, em termos de volume, é atualmente de 7%, com obrigatoriedade de aumento crescente nessa adição, para 10% (B10) até o ano de 2019 (BRASIL, 2016).

Quando o diesel e o biodiesel são misturados entre si para seu uso na cadeia produtiva, as variações das propriedades físico-químicas de suas misturas são pouco conhecidas, o qual diferem-se dos combustíveis em sua forma pura. A diferença de solubilidade aquosa, a viscosidade e as diferentes propriedades superficiais do biodiesel em relação ao diesel tornam necessária a investigação das consequências dessa adição de teores de biodiesel no comportamento e nos impactos que um suposto derramamento pode causar em ambientes subsuperficiais e aquáticos (YASSINE *et al.*, 2012b).

Na ocorrência de vazamentos ou derramamentos desses contaminantes, este passará a mover-se inicialmente pela zona vadosa do solo, em direção ao lençol freático. Nessa movimentação, diversos são os fenômenos de interação envolvidos entre o fluido e o sistema poroso do solo, sendo difícil a predição do comportamento de cada substância ao longo de seu transporte. Neste fluxo, os hidrocarbonetos interagem com os fluidos presentes e o material sólido do meio poroso, tendo sua mobilização, retenção e/ou degradação influenciadas por propriedades físicas, químicas, mineralógicas e biológicas dos solos.

A forma como o fluido contaminante se apresenta no solo é determinada pelo seu particionamento entre as diferentes fases, no qual fica estabelecida a concentração relativa de uma determinada substância química em cada fase após atingir as condições de equilíbrio. Cada substância química tem afinidades específicas em relação às fases orgânica (sorvida), aquosa (dissolvida) e vapor (O'REILLY; MAGAW; RIXEY, 2001). Sendo assim, a literatura geralmente apresenta essa afinidade através da solubilidade química dos compostos individuais em água, sendo representada por valores de coeficiente de partição. Entretanto, quando esses compostos estão presentes em misturas de diesel/biodiesel, os valores de solubilidade em água podem diferenciar-se dos valores em suas formas individuais. Além disso, ainda não se sabe ao certo quais são as consequências da adição de biodiesel, em distintas proporções, na solubilidade dos hidrocarbonetos presentes no diesel e dos ésteres metílicos presentes no biodiesel (MILLER; MUDGE, 1997; OWSIANIAK *et al.*, 2009; TAYLOR; JONES, 2001; YASSINE *et al.*, 2012a).

Após a solubilização parcial das substâncias componentes da mistura, o seu transporte pelo meio poroso estará sujeito às já comentadas interações e reações com os constituintes do solo (YONG; MOHAMED; WARKENTIN, 1992). Esses processos físicos, químicos e biológicos têm influência direta na dispersão e/ou transformação dos solutos no solo. Em outras palavras, a avaliação e análise da interação solo-contaminante proporcionam estimativas do acúmulo, transporte e o destino dos contaminantes nesse meio, sendo de conhecimento essencial em uma avaliação de contaminação e remediação ambiental.

Melhor entendimento do transporte e do comportamento de contaminantes não miscíveis em água, como das fases livre de misturas de diesel e biodiesel, em meios porosos não saturados, é essencial na estimativa do tempo necessário e do risco de contaminação de águas subterrâneas, no caso da ocorrência de derrames de combustível (CARDOSO, 2011). Nessa condição, características e propriedades dos fluidos percolantes, tais como a massa específica (densidade), viscosidade, miscibilidade em água, tensão interfacial, molhabilidade, dentre outros, tornam-se mais importantes para se buscar respostas em relação ao comportamento dos poluentes no sistema pedohidrogeológico (MATOS, 2015; RISER-ROBERTS, 1998).

Na retenção e/ou reatividade dos hidrocarbonetos com a fase sólida do meio poroso, possivelmente, os mecanismos de sorção, os quais incluem os mecanismos de absorção e adsorção e a sorção hidrofóbica, são os mais importantes no que se refere ao transporte no solo (CARVALHO *et al.*, 2015; D'AGOSTINHO; FLUES, 2006; RISER-ROBERTS, 1998). A capacidade de retenção dos contaminantes pelos processos de sorção é influenciada pelo tipo e concentração do soluto, além das características físicas e químicas do meio poroso.

O grau de saturação com água em que o solo se encontra também apresenta grande influência na permeabilidade e retenção dos contaminantes nesse meio. O grau de saturação do solo com água influencia diretamente a movimentação de substâncias não miscíveis na zona não saturada, já que a ocupação parcial do espaço poroso com água proporciona menor disponibilidade de vazios, além de possível redução no potencial de sorção de *NAPLs* nesse meio.

Com isso, pode-se dizer que o fluxo multifásico (água-ar-óleo) no meio poroso é complexo e variável, notadamente em meios não saturados, e, dentre as propriedades de maior influência está o coeficiente de permeabilidade, também denominado de condutividade do fluido. O

coeficiente de permeabilidade de um solo pode variar amplamente a depender de diversos fatores, tais como propriedades do fluido; tamanho, esfericidade e natureza do arranjo das partículas; superfície molhada e superfície específica; e o já discutido grau de saturação com água (CARDOSO, 2011).

Conclui-se que, para melhor compreensão dos processos que envolvem a migração de combustíveis derivados do petróleo no solo, tanto em meio não saturado como no saturado, é necessário considerar características físicas e químicas das substâncias envolvidas, propriedades hidráulicas do meio poroso em relação aos fluidos envolvidos e, também, o conhecimento de suas características físicas, químicas e mineralógicas. A disponibilidade de dados relativos à interação e transporte de contaminantes nos solos possibilita a realização de diagnósticos na ocorrência e na movimentação da pluma de contaminação, além da determinação das melhores técnicas de remediação da área contaminada.

## 2 JUSTIFICATIVA

Considerando-se os riscos de acidentes por vazamentos e derramamentos de combustíveis fósseis e/ou de biocombustíveis para a qualidade de solo e das águas subterrâneas, tornam-se necessárias investigações dos possíveis impactos que estes possam proporcionar ao ambiente.

É necessário um maior entendimento em relação à solubilidade das misturas de diesel com biodiesel em água e seu particionamento nas fases livre, dissolvida e residual em meios porosos sob diferentes graus de saturação com água. Da mesma forma, necessita-se de maior conhecimento acerca das formas de retenção das substâncias multicomponentes à fase sólida, tanto no que se refere à sua fase livre ou dissolvida em solução aquosa. No que se refere às formas de retenção e permeabilidade dos contaminantes em fase imiscível em água, torna-se necessário adquirir maior conhecimento a respeito das influências de características do meio poroso e seu grau de saturação no comportamento do diesel e biodiesel no solo.

Assim, esta dissertação foi norteada pelas seguintes hipóteses:

- A presença de biodiesel em maior proporção na mistura com o diesel aumenta a solubilidade dos compostos orgânicos e dos contaminantes *BTEX* em água;
- A retenção e a capacidade de infiltração/percolação desses *LNAPLs* no meio poroso diminui, porém o seu avanço no perfil aumenta com o aumento no grau de saturação dos solos estudados;
- Os processos de sorção de diesel e biodiesel no meio poroso estão diretamente associados ao percentual de microporos e indiretamente ao seu grau de saturação com água;
- A sorção de substâncias constituintes de misturas de diesel e biodiesel dissolvidas em água no meio poroso é maior em solos contendo maiores teores de matéria orgânica e de oxihidróxidos de ferro, proporcionando aumento no fator de retardamento de contaminantes do diesel/biodiesel.

## **3 OBJETIVOS**

### **3.1 *Objetivo geral***

O objetivo geral desta pesquisa é quantificar a solubilidade em água das substâncias presentes em diferentes misturas de diesel e biodiesel e avaliar a influência de características físicas, químicas e mineralógicas de dois latossolos no comportamento e movimentação desses combustíveis.

### **3.2 *Objetivos específicos***

- Quantificar a solubilidade dos compostos presentes em diferentes misturas de diesel/biodiesel em solução aquosa;
- Avaliar a capacidade de retenção e investigar as características de infiltração/percolação de diesel e biodiesel, em fase livre, em amostras de solo contendo diferentes graus de saturação de água;
- Quantificar a capacidade de sorção, sob suas distintas formas (absorção e adsorção), de diesel e biodiesel nas suas fases livres no material sólido do meio poroso dos solos estudados, sob diferentes graus de saturação de água;
- Avaliar e quantificar a sorção de substâncias constituintes da mistura de diesel/biodiesel dissolvidas em solução aquosa no meio poroso.

## 4 REVISÃO DA LITERATURA

### 4.1 Contaminação de solos e águas subterrâneas

A população urbana global é, no momento, maior do que a população rural (BUHAUG; URDAL, 2013). Nesta rápida urbanização, a importância dos combustíveis fósseis ainda é notória, pois a sociedade atual ainda é dependente destes. Como exemplo, em 2015, o consumo mundial de petróleo teve crescimento de 1,9%, totalizando um consumo diário de, aproximadamente, 95 milhões de barris de petróleo (BP, 2016).

Com o constante crescimento da exploração e comercialização, a contaminação dos solos e das águas subterrâneas pelos produtos de derivados de petróleo continua a ser um problema ambiental bastante comum, especialmente devido ao aumento na produção de resíduos industriais e pelo mau gerenciamento e armazenamento de combustíveis em áreas urbanas e industriais (CCME, 2014; CETESB, 2015; EEA, 2011; USEPA, 2016b). Essa disposição inadequada de resíduos e derramamentos nas atividades de abastecimento, distribuição e armazenamento em tanques subterrâneos de combustíveis podem ultrapassar a capacidade de retenção da zona vadosa do material pedogeológico, ocasionando contaminação da água subterrânea.

Em vista disso, nos últimos 20 a 30 anos, legislações e políticas de proteção e gerenciamento de áreas contaminadas foram desenvolvidas e implementadas em diversos países, com intuito de reduzir o número de contaminações, implantar políticas de proteção ao solo, desenvolver inventários dos sítios contaminados, elaborar metodologias para a identificação destas áreas e definir metas para a priorização das ações de prevenção e remediação de sítios contaminados (BRASIL, 1997; DE SOUSA, 2001; RODRIGUES *et al.*, 2009).

Acredita-se que, apenas na Europa, existam mais de 3,5 milhões de sítios potencialmente contaminados, sendo que, desses, 500 mil confirmadamente necessitam de alguma técnica de remediação e 45% desses foram contaminados por produtos derivados de petróleo (EC, 2006; EEA, 2011). Estimam-se custos entre € 2,4 e 17,3 bilhões ao ano associados com a gestão e recuperação dessas áreas, mas outras estimativas indicam que estes custos podem chegar a valores ainda maiores (EC, 2006).

Nos EUA, ainda há, aproximadamente, 72 mil áreas contaminadas a serem remediadas no país (EPA, 2016), enquanto que, no Canadá, cerca de 47% dos sítios contaminados envolvem contaminação por hidrocarbonetos totais de petróleo (HTPs), contabilizando cerca de 3.000 sítios que ainda necessitam de adequada recuperação ambiental (CCME, 2014).

No Brasil, estes procedimentos relacionados às áreas contaminadas começaram a ser realizados com maior preocupação no final dos anos de 1990, no estado de São Paulo, e, em 2008, foram legalmente ampliados para todo o território nacional, a partir da regulamentação da resolução CONAMA nº 420 (BRASIL, 2009a). Esta resolução traz determinados critérios e valores orientadores da qualidade do solo e águas subterrâneas quanto à presença de substâncias químicas, além das diretrizes a serem estabelecidas para o correto gerenciamento das áreas comprovadamente contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Com isso, a exigência da resolução fez crescer o número de registros de casos de contaminação e futura recuperação da área, que, conforme Artigo 14 da Resolução, determina que:

*Art. 14. Com vista à prevenção e controle da qualidade do solo, os empreendimentos que desenvolvem atividades com potencial de contaminação dos solos e águas subterrâneas deverão, a critério do órgão ambiental competente:*

*I - implantar programa de monitoramento de qualidade do solo e das águas subterrâneas na área do empreendimento e, quando necessário, na sua área de influência direta e nas águas superficiais; e*

*II - apresentar relatório técnico conclusivo sobre a qualidade do solo e das águas subterrâneas, a cada solicitação de renovação de licença e previamente ao encerramento das atividades.*

Com as exigências referentes à Resolução, todos os estados federativos são obrigados a realizar seus inventários de áreas contaminadas e fornecer as diretrizes para seu correto gerenciamento ambiental. Como exemplo, nos estados de São Paulo e Minas Gerais, até 2015, já haviam sido identificados 5.148 e 617 sítios contaminados, respectivamente, sendo 74% e 73% destes

oriundos de vazamentos em postos de abastecimento de combustíveis (CETESB, 2015; FEAM, 2015).

Quando ocorrem vazamentos de *HTPs* em ambientes subsuperficiais do sistema solo-água, esses contaminantes geralmente apresentam uma fase separada/não miscível, formando uma fase livre não aquosa (*Non-Aqueous Phase Liquid - NAPLs*). Essa fase não miscível, por ação da gravidade, infiltra-se e percola na zona não saturada e, quando o volume derramado é suficiente, pode alcançar o lençol freático, devendo ficar acima do nível d'água, no caso dos *Light Non-Aqueous Phase Liquids - LNAPLs*, ou adentrar para o interior do aquífero, no caso dos *Dense Non-Aqueous Phase Liquids - DNAPLs*. Essa fase livre, ou seja, fase *NAPL* visível presente na água subterrânea, quando exposta ao contato a água de chuva ou dos aquíferos, é parcialmente dissolvida, podendo formar plumas de contaminação nas águas subterrâneas.

Mesmo que não ocorra a identificação de fase livre, os hidrocarbonetos podem estar retidos em altas concentrações no meio poroso, onde podem dissolver-se parcialmente em água, disponibilizando compostos químicos *BTEX* e *HPAs*. Esses compostos químicos são considerados os contaminantes orgânicos de derivados de petróleo mais preocupantes do ponto de vista da toxicidade ambiental e do risco à saúde humana (ROSALES *et al.*, 2014). Por isso, existem valores orientadores de concentração máxima em que podem estar presentes no solo e em água para que esses meios não sejam caracterizados como áreas com potencial risco de contaminação nos seus usos diversos. Na Tabela 4.1 estão apresentados os limites máximos de alguns compostos, de acordo com o órgão ambiental brasileiro, estadunidense e holandês.

Tabela 4.1 - Lista de valores orientadores para solos e águas subterrâneas (Fonte: BRASIL, 2009; USEPA, 2016; VROM, 2013).

Composto químico	Níveis aceitáveis na investigação					
	CONAMA 420 (Industrial)	EPA (Industrial)	LISTA HOLANDESA (2013)	CONAMA (Industrial)	EPA (Água potável)	LISTA HOLANDESA (2013)
	Solo (mg kg <sup>-1</sup> )			Água subterrânea (µg L <sup>-1</sup> )		
<b>Benzeno</b>	0,15	5,1	1,1	5	46	30
<b>Tolueno</b>	75	4700	32	700	110	1000
<b>Etilbenzeno</b>	95	25	110	300	1,5	150
<b>Xilenos Totais</b>	70	250	17	500	19	70
<b>TPH Total</b>	-	3300	5000	-	80	50
<b>PAHs Totais</b>	-	-	40	-	-	-

Após a comprovação de contaminação com níveis acima dos aceitáveis, essas áreas devem ser, obrigatoriamente, submetidas a ações que visem conter a dispersão dos contaminantes e reduzir as concentrações a níveis aceitáveis, os quais não exponham a riscos à saúde humana e ao habitat. Além disso, o risco associado à contaminação deve ser avaliado considerando-se diversos fatores, tais como as características do meio, local da contaminação e da característica da contaminação da atividade desenvolvida. Para isso, a escolha das técnicas adequadas de controle e/ou remediação a serem implantadas para promover redução na concentração dos contaminantes depende de fatores como as características do meio poroso e dos próprios contaminantes e suas concentrações.

## 4.2 Diesel na cadeia produtiva e o uso do biocombustíveis

Dentre os derivados de petróleo, o diesel (B0) é o combustível mais utilizado na cadeia produtiva brasileira, tendo sido consumido, somente no ano de 2015, aproximadamente, 57 milhões de m<sup>3</sup>. Isso compreende as fatias de 26% da importação e 46% da produção interna dentre os derivados energéticos de petróleo (ANP, 2016).

O óleo diesel tem uma ampla utilização no Brasil nos mais diversos meios de transporte, como automóveis, caminhões, pequenas embarcações marítimas, além de um menor uso no setor

agropecuário e na geração de energia em geradores. Trata-se de um combustível obtido a partir da destilação fracionada do petróleo, caracterizado por ser uma mistura de composição complexa, constituída basicamente por hidrocarbonetos, mas que pode variar dependendo da fonte do petróleo, do método de produção e dos processos de sua destilação. Sua composição é de, aproximadamente, 40% são de n-alcenos (na faixa *Diesel Range Organics - DRO* – C11 a C28); 39% de iso-alcenos e cicloalcenos; 20% de hidrocarbonetos aromáticos e o restante em menor quantidade, por substâncias cuja fórmula química contém átomos de enxofre, nitrogênio, metais e oxigênio (AGARWAL; LIU, 2015; MAZZUCO, 2004).

Uma vez derramado no solo, o diesel pode infiltrar-se no subsolo e percolar no meio poroso nas fases livre *LNAPL*, e, em menores frações, dissolvido em água e/ou no estado gasoso. A toxicidade de seus compostos orgânicos depende da sua estrutura, concentração e exposição. Devido às suas propriedades tóxicas, mutagênicas, carcinogênicas e persistentes, os compostos *BTEX* e *HPAs* são uma das classes de contaminantes mais preocupantes e têm sido amplamente estudados, além de estarem associados a derrames de petróleo (NAM; RODRIGUEZ; KUKOR, 2001; ATSDR, 2004).

Para a complementação na matriz energética dos países, a produção mundial de biocombustíveis e a criação de políticas públicas vêm se intensificando, ao longo dos últimos anos (BECKER; MOSELEY; LEE, 2011; ERICSSON *et al.*, 2004; MATSUMOTO; SANO; ELDER, 2009). Isto não é diferente no Brasil, sendo as fontes de energia renováveis de vital importância para a matriz energética do Brasil. Desde 1975, o País já tem programas de incentivo de consumo de biocombustíveis, como o Proálcool, lançado em 1975 (BERGMANN *et al.*, 2013).

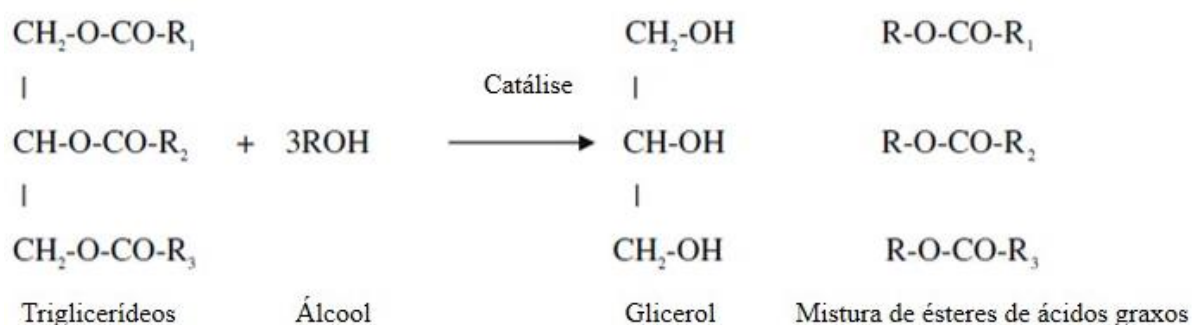
A utilização de biocombustíveis traz, como vantagens, a possibilidade de diversificação nas matérias-primas para produção destes e, em até alguns casos, a substituição de combustíveis não renováveis (AN; WILHELM; SEARCY, 2011). Essa diversificação, além de minimizar a produção e dependência dos produtos de petróleo, pode trazer benefícios econômicos e sociais na produção, tornando-se uma alternativa atrativa (BERGMANN *et al.*, 2013; CREMONEZ *et al.*, 2015).

Atualmente, o biodiesel vem sendo um dos biocombustíveis mais produzidos e consumidos no mundo, com grandes perspectivas de aumento em sua produção global nos próximos anos. Combustíveis que possuem biodiesel em sua composição estão atraindo cada vez mais atenção em todo o mundo, com vistas a se tornarem substitutos para o diesel, em motores de veículos e unidades termelétricas (COSTA *et al.*, 2013; DAMASO *et al.*, 2014; DEMIRBAS, 2007; SARKAR *et al.*, 2005).

O biodiesel pode ser usado em qualquer mistura com diesel, pois possui características muito semelhantes, porém proporciona menor emissão de gases poluentes (CREMONEZ *et al.*, 2015; SINGH; SINGH, 2010). Além disso, a produção a partir de fontes de matérias-primas renováveis e versáteis, ser mais facilmente biodegradável, apresentar menor toxicidade e ser essencialmente livre de enxofre e aromáticos são outras vantagens a serem consideradas para que haja estímulo à utilização de biodiesel como substituto de uma parcela do diesel comercializado. Com isso, o torna um investimento atraente para os formuladores de políticas, desenvolvedores de mercado e pesquisadores (AN; WILHELM; SEARCY, 2011; BECKER; MOSELEY; LEE, 2011; CREMONEZ *et al.*, 2015; DAMASO *et al.*, 2014; SINGH; SINGH, 2010; YASSINE *et al.*, 2012a).

Em termos químicos, o biodiesel pode ser caracterizado como uma substância multicomposta de ésteres obtidos por meio da transesterificação de triglicerídeo e álcool, na presença de um catalisador (Figura 4.1). A reação é constituída por uma sequência de três reações reversíveis consecutivas, na qual os triglicerídeos são convertidos em diglicerídeos; seguida da transformação dos diglicerídeos em monoglicerídeos; e, por fim, a conversão de monoglicéridos em glicerol. Em cada passo da reação, um éster é produzido, totalizando a produção de três moléculas de ésteres, a partir de uma molécula de triglicerídeos (SHARMA; SINGH, 2008).

Figura 4.1 - Reação de transesterificação na forma simplificada.



Fonte: Sharma; Singh, 2008.

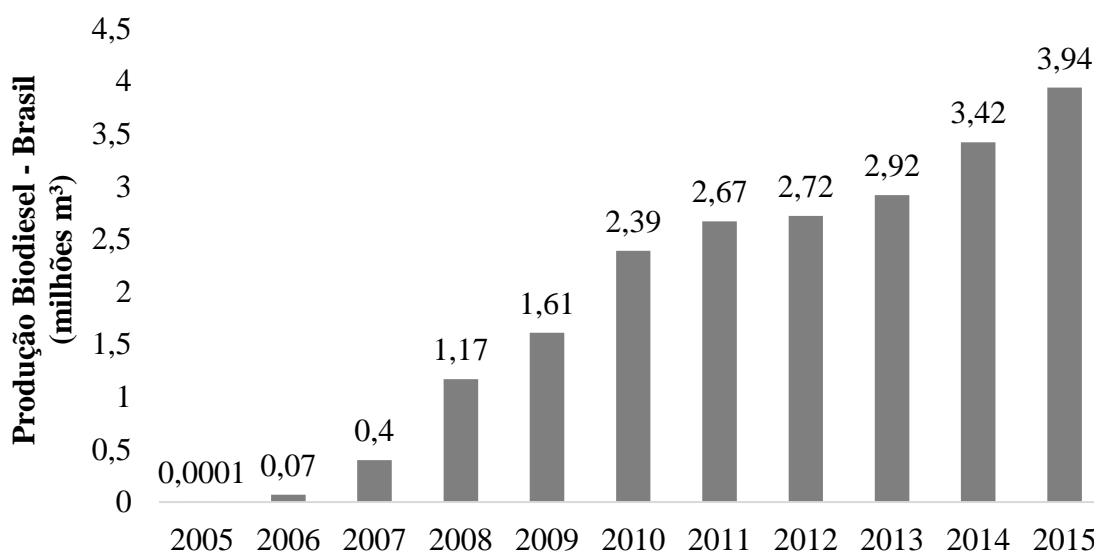
A principal matéria-prima atualmente utilizada na produção de biodiesel no Brasil tem sido a soja, devido à organização da sua cadeia produtiva e às condições propícias ao cultivo dessa leguminosa em quase todo o país, constituindo uma das operações de larga escala do agronegócio de maior sucesso do Brasil (BERGMANN *et al.*, 2013; CREMONEZ *et al.*, 2015). Os principais ésteres de ácidos graxos formados na transesterificação do biodiesel de soja são o palmítico, oleico, esteárico, linoleico, linolênico (YAAKOB *et al.*, 2014).

No que se refere às políticas de incentivo à substituição de outros combustíveis pelo biodiesel na matriz energética do Brasil, em dezembro de 2004, o governo federal decidiu criar o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), com o objetivo de implementar, de forma sustentável, a partir de aspectos técnicos e econômicos, sua produção e utilização. Em 2005, foi aprovada a Lei Federal nº 11.097 (BRASIL, 2005), permitindo a substituição opcional de 2% (B2) de biodiesel no diesel comercial com o intuito de estabelecer uma meta obrigatória de 2% (B2) a 5% (B5) de adição de biodiesel ao óleo diesel entre 2008 e 2013 (CASTANHEIRA *et al.*, 2014). Entretanto, em julho de 2008, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) aprovou a inclusão de 3% (B3) de biodiesel como a mistura obrigatória, que foi elevada para 5% (B5) em janeiro de 2010, antecipando em 3 anos a meta estabelecida anteriormente (BRASIL, 2009b). Em 2014, essa adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado passou a ser de 7% (B7) (BRASIL, 2014a), com obrigatoriedade de emprego de 10% (B10) em volume de biodiesel no diesel comercial até 2019, podendo esse percentual

chegar até 15% de biodiesel, dependendo de testes e ensaios em motores que validem a utilização da mistura (BRASIL, 2016).

Essa obrigatoriedade da inserção do biodiesel no diesel fez aumentar consideravelmente a sua produção ao longo dos últimos anos. Entre os anos de 2009-2014, a produção nacional de biodiesel (B100) foi de, aproximadamente, 15,7 milhões de m<sup>3</sup>, com uma taxa de crescimento entre 2013-2014 de 17,22% (ANP, 2016). Na Figura 4.2 mostra-se a evolução da produção de biodiesel, entre 2005 e 2014, no Brasil.

Figura 4.2 – Evolução da produção de biodiesel (B100) entre 2005 e 2015.



Fonte: ANP, 2016.

Para efeito de comparação, nos EUA, teores de 20% de biodiesel no diesel comercial são os mais comuns, tendo sido produzidos em torno de 5,9 milhões de m<sup>3</sup> de biodiesel puro (B100) em 2016 (EIA, 2017). Na União Europeia, a normativa permite a mistura de um percentual máximo, em volume, de 7% (B7) no diesel para uso em veículos automotivos, tendo sido de, aproximadamente, 13 milhões de m<sup>3</sup> a produção de biodiesel puro (B100), somente em 2014 (EC, 2015).

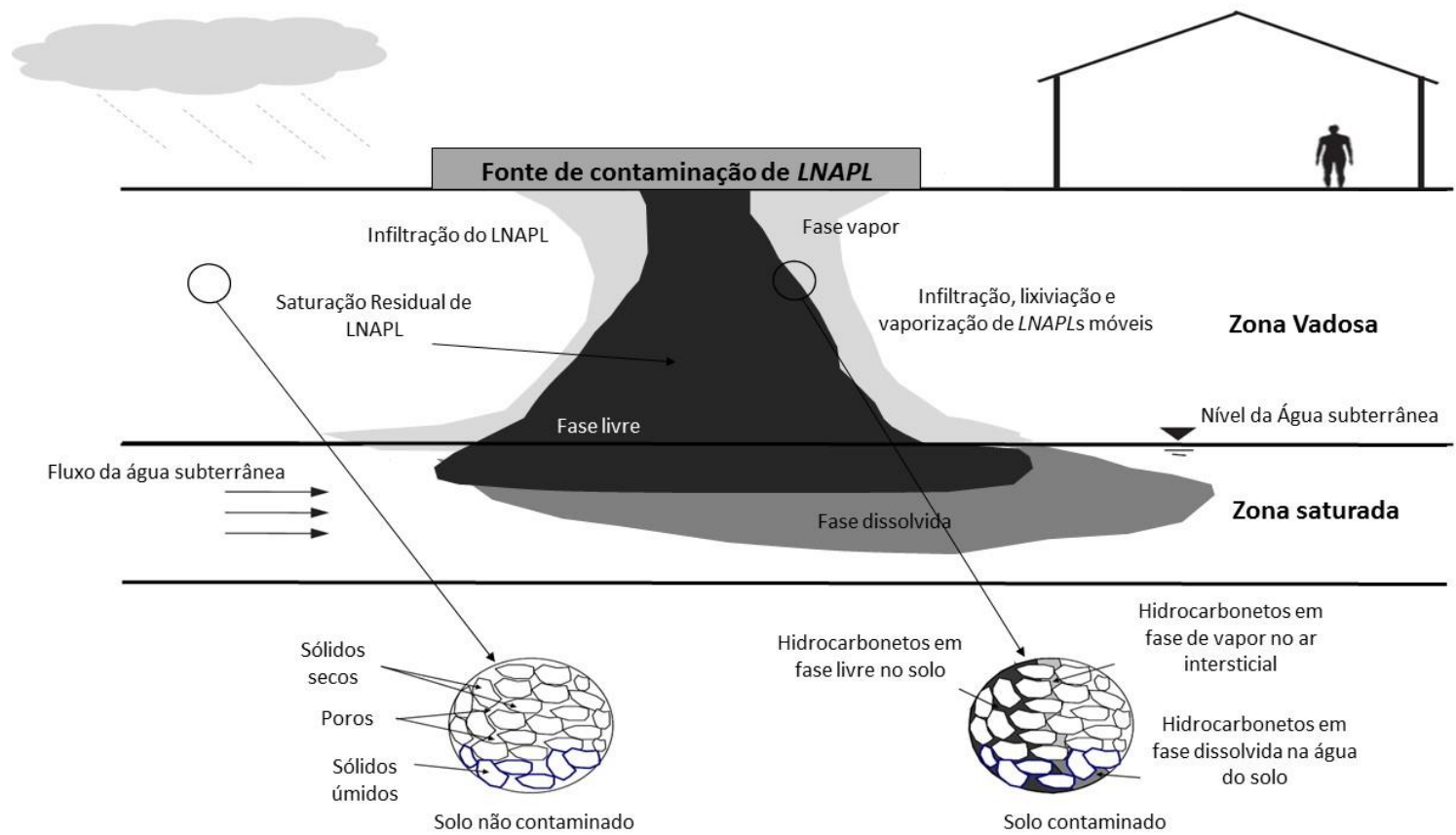
### **4.3 O comportamento dos LNAPLs no meio poroso**

O aumento na demanda de combustíveis pode aumentar o risco de contaminação de solos e águas subterrâneas decorrentes de acidentes e vazamentos no decorrer de sua produção, transporte e armazenamento (RAMOS *et al.*, 2014). A partir disso, o comportamento dessa contaminação pode ser representada por meio de um modelo conceitual, ilustrado na Figura 4.3. Este modelo é uma representação do estudo de processos que podem ocorrer em uma área suspeita e/ou contaminada e que tem a finalidade de possibilitar a identificação de potenciais contaminantes, seu comportamento, vias e receptores. Nesse modelo conceitual teórico, é apresentado o caso de um derramamento de um LNAPL composto de diesel na presença de uma parcela de biodiesel, em qualquer etapa de produção, armazenamento e distribuição do combustível.

Embora as características e propriedades físicas e químicas do meio tenham interferência, os princípios básicos que regem o transporte e o destino dos contaminantes de petróleo no sistema pedogeológico são os mesmos. Em geral, o transporte do diesel no subsolo é controlado por três conjuntos principais de fatores, sendo eles: as características do contaminante, as propriedades do meio poroso e as condições ambientais do meio.

Quando ocorre um vazamento de diesel na zona não saturada, forças gravitacionais atuam direcionando o diesel para as porções mais profundas do solo, de modo que seu escoamento proporcione a formação de um fluxo multifásico (água:óleo:ar) no meio poroso (OOSTROM *et al.*, 2014). Essa movimentação ocorre devido, principalmente, aos mecanismos de convecção (movimentação passiva dos contaminantes por linhas de fluxo condicionadas por um gradiente hidráulico) e dispersão mecânica (espalhamento do contaminante provocado por tortuosidade e heterogeneidade do meio) (LAGREGA; BUCKINGHAM; EVANS, 2001). A previsão do transporte desses contaminantes na zona vadosa é bastante complexa, pois são não miscíveis em água devido às diferenças de densidade e viscosidade, o que proporciona a formação de fases separadas na subsuperfície, além de apresentar uma baixa solubilidade (BRUSSEAU, 1992; NEWELL *et al.*, 1995).

Figura 4.3 - Representação esquemática do modelo conceitual a partir do derramamento de um LNAPL no solo e seu comportamento através do aquífero.



Fonte: Adaptado de Lagrega; Buckingham e Evans (2001); Ma; Rixey; Alvarez (2013).

O diesel infiltra pelos espaços vazios da superfície do solo e a maior parte tende a ficar aprisionada na zona vadosa (não saturada) pelas forças de retenção do solo, formando uma contaminação residual (VAN GEEL; SYKES, 1994; WIPFLER *et al.*, 2004). O conhecimento do volume e distribuição de *LNAPL* residual é de grande importância, pois essa fase age como uma fonte de contaminação persistente em longo prazo e determinará tanto o nível e o risco associado a essa contaminação, como o potencial de transporte e contaminação das águas subterrâneas.

O diesel residual é formado por mecanismos de retardamento dessa migração através do meio poroso, sendo controlado por forças de adsorção, quando as moléculas são atraídas pela superfície das partículas de solo por forças químicas; absorção, quando o contaminante fica preso nos poros do solo devido às forças capilares; além da transformação por meio de processos de atenuação como a biodegradação, oxirredução química, hidrólise e/ou volatilização (LAGREGA; BUCKINGHAM; EVANS, 2001). Essa retenção do diesel no material pedogeológico é afetada por alguns fatores físicos, físico-químicos e mineralógicos do meio poroso, tais como a estrutura e arranjo dos poros, conteúdo de água, heterogeneidade do material, conteúdo de matéria orgânica etc.

Considerando que o diesel tenha se infiltrado no solo em quantidade suficiente para atingir o lençol freático, ou seja, o volume do derramamento tenha excedido ao de saturação do meio poroso disponível no solo, ocorrerá a formação de uma camada de combustível que estará distribuída próxima à franja capilar. Com isso, haverá o desenvolvimento de uma interface entre os fluidos, ao longo da qual existe uma descontinuidade na densidade e na pressão de ambos, formando um espalhamento lateral por efeitos de capilaridade em uma direção aproximadamente paralela à do lençol freático (BEAR; RYZHIK, 1998; MARINELLI; DURNFORD, 1996; OOSTROM; HOFSTEE; WIETSMA, 2006; SCHWILLE; PANKOW, 1988).

Apesar da baixa miscibilidade entre óleo e água, uma parcela da fase oleosa, que está presente na forma residual e livre, irá se dissolver na água subterrânea. As taxas de dissolução dos contaminantes presentes nos *LNAPLs* dependem de características e propriedades dos constituintes da fase orgânica, da forma de distribuição do *LNAPL* sobre a água e das propriedades e condições hidrodinâmicas e ambientais do meio poroso (CHO; ANNABLE;

RAO, 2005; GELLER; HUNT, 1993; HULING; WEAVER, 1991; KIM; CHRYSIKOPOULOS, 1999; NAMBI; POWERS, 2003; OOSTROM; DANE; WIETSMA, 2005; POWERS; NAMBI; CURRY, 1998). Os compostos solubilizados entrarão no aquífero sendo movimentados seguindo as linhas de fluxo, formando uma pluma de contaminantes dissolvidos (CHEN; ZHAN; ZHOU, 2016). Apesar do volume de água subterrânea contaminada com constituintes do diesel dissolvidos ser muito maior que o volume de óleo derramado, a maior massa de contaminantes se mantém na pluma de contaminação de *LNAPL* (LAGREGA; BUCKINGHAM; EVANS, 2001). Torna-se importante ressaltar que esses conjunto de processos de interação com o meio são, no entanto, concomitantes, concorrentes e alteram-se ao longo do tempo, sendo típicos de um sistema dinâmico e complexo. Por exemplo, os componentes solúveis do *LNAPL* podem ser solubilizados na água subterrânea, podendo, em contato com os sólidos do meio poroso, neles serem sorvidos e, eventualmente, novamente desorvidos na água subterrânea (NEWELL *et al.*, 1995).

A presença de algumas substâncias, tais como álcoois tipo etanol, potencializa essa dissolução em água de compostos presentes nos *LNAPLs* e, com isso, aumenta a movimentação e biodisponibilidade de alguns contaminantes (ADAM *et al.*, 2002; CORSEUIL; KAIPPER; FERNANDES, 2004; HEERMANN; POWERS, 1998). Apesar do baixo particionamento do biodiesel em água e, com isso, da reduzida migração com o escoamento da água subterrânea, tem sido relatado que o derramamento de biodiesel em uma área contaminada com outros hidrocarbonetos proporciona um aumento na solubilização dos mesmos na fração aquosa (TAYLOR; JONES, 2001). Além disso, a formação de emulsões e dispersões a partir da movimentação mecânica entre as fases combustível:água pode afetar a persistência e o transporte de produtos derramados do petróleo (DEMELLO *et al.*, 2007; IRVINE; MANN; SHORT, 1999; LESSARD; DEMARCO, 2000).

Embora o conhecimento da distribuição de diesel na subsuperfície seja importante para a implementação de tecnologias eficazes de remediação em locais contaminados, a complexidade do fluxo do *LNAPL* é, ainda, pouco compreendida, notadamente na zona não saturada, uma vez que depende de interações complexas entre gravidade e forças capilares viscosas (SIMANTIRAKI; AIVALIOTI; GIDARAKOS, 2009). Assim, é essencial o entendimento do comportamento e dos processos físicos, químicos, mineralógicos e microbiológicos das misturas de diesel/biodiesel atuantes no meio poroso não saturado e saturado para se avaliar o

potencial de contaminação do lençol freático e estimar a movimentação da pluma de contaminantes nesse meio.

São diversos os fenômenos envolvidos no transporte dos contaminantes na forma dissolvida ou de dois ou mais fluidos não miscíveis simultaneamente através do solo, sendo difícil prever a maneira como essas substâncias se movem e o que acontece no decorrer desta movimentação. Portanto, é interessante abordar alguns conceitos que irão contribuir para uma melhor compreensão desses fenômenos. Essas informações são fundamentais para otimizar a caracterização do local, realizar avaliação de risco e determinar as melhores técnicas de remediação.

#### **4.4 Fatores que influenciam a movimentação dos LNAPL no meio poroso**

##### **4.4.1 Massa específica (densidade absoluta) dos fluidos**

A massa específica é definida como a massa por unidade de volume ocupado por uma substância. Ela varia em função de diferentes parâmetros, principalmente da temperatura e pressão, além da massa molecular, das interações moleculares e da estrutura dos compostos (HULING; WEAVER, 1991).

O diesel e o biodiesel são substâncias consideradas *LNAPLs*, por apresentarem massa específica menor que a da água. Após um derramamento de *LNAPLs* em quantidade suficiente para atingir a região de transição entre as zonas não saturada e saturada, o contaminante poderá flutuar sob o nível da água se movimentando em resposta ao gradiente hidráulico e de pressão. Assim, conhecer a forma da superfície do lençol freático pode ajudar a localizar os *LNAPL*, que tenderá a se mover em direção ao nível d'água.

##### **4.4.2 Tensão Interfacial e pressão capilar**

Quando em contato, passa a existir uma interface física entre fluidos e entre fluidos e sólidos. As tensões atuantes entre o meio líquido-líquido e líquido-sólido são denominadas de interfaciais e resultam da diferença entre a atração mútua de moléculas semelhantes, dentro de

cada fluido, e a atração de moléculas dissimilares por meio da interface fluida. Essa variável pode, também, ser definida, de acordo com BEAR (1972), como sendo a energia necessária para separar uma unidade de área de contato entre dois fluidos não miscíveis. No caso do contato de um fluido com o ar, sob pressão atmosférica, a tensão interfacial é originada pela interação das forças intermoleculares produzidas na zona de contato entre o ar e o fluido, e denominada de tensão superficial.

A tensão interfacial é um parâmetro físico que atua no fenômeno da capilaridade e que proporciona a retenção de fluidos em meios porosos (BEAR, 1972; MERCER; COHEN, 1990). Em decorrência dessa tensão, a qual gera um potencial no solo, por efeito da capilaridade o movimento da água/*LNAPL* pode ser contrário ao da gravidade, como ocorre no caso em que o fluido se movimenta no sentido ascendente, acima do lençol freático. A altura alcançada (ascensão capilar) é bastante variável e varia inversamente com o diâmetro dos poros do solo. Em geral, tensões interfaciais maiores resultam em pressão capilar mais alta, o que pode produzir saturações residuais de fluidos maiores no meio poroso.

No caso de *NAPLs*, a tensão interfacial está diretamente associada à pressão capilar, na interface desse fluido com a água, sendo um fator que controla a molhabilidade dos diferentes fluidos com as diversas superfícies. Assim, o fluido que tem molhabilidade preferencial sobre a fase sólida, ocupa os espaços vazios menores; enquanto o que tem molhabilidade menor é remetido aos espaços vazios maiores.

A tensão interfacial é uma característica do fluido que diminui com o aumento na sua temperatura, além de depender, também, do tipo dos fluidos em contato. A aplicação de surfactantes pode facilitar a mobilização de *LNAPLs* aprisionados nos poros pela redução na tensão interfacial existente com a fase aquosa, proporcionando incorporação de maior massa de *LNAPL* à fase aquosa, aumentando, conseqüentemente, a solubilização de *LNAPL* em água (HULING; WEAVER, 1991; ZHONG; OOSTROM, 2012).

#### **4.4.3 Molhabilidade**

A molhabilidade entre fluidos descreve o espalhamento preferencial de um fluido sobre superfícies sólidas num sistema de dois fluidos. Isso implica na tendência de um fluido deslocar

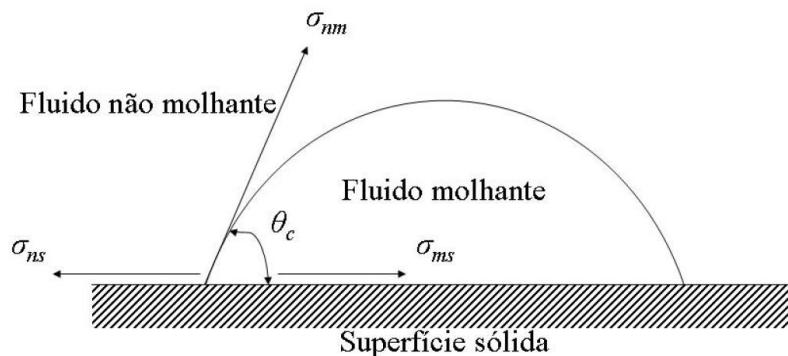
um outro numa superfície sólida. Portanto, enquanto o fluido molhante tende a revestir a superfície dos grãos do meio poroso, ocupando os poros menores, o fluido não molhante está restrito a ocupar os maiores poros do solo (HULING; WEAVER, 1991; NEWELL *et al.*, 1995), conforme já explicado anteriormente.

A combinação de todas as tensões atuantes na interface de líquidos não miscíveis, na interface entre um gás e um líquido ou na interface entre um líquido e a superfície sólida é que determina qual fluido molhará a superfície sólida, de forma preferencial. Uma vez que fluidos distintos e não miscíveis entram em contato, um destes fluidos possuirá preferência em espalhar-se sobre superfícies sólidas.

A molhabilidade de sistemas *LNAPL*-água é dependente de diversos fatores, dentre eles a tensão interfacial, a viscosidade do fluido, presença de surfactantes e das propriedades e condições ambientais do solo (presença de matéria orgânica, temperatura e pressão no meio) (MERCER; COHEN, 1990). Além disso, sabe-se que a molhabilidade afeta a saturação residual de *LNAPL*, as taxas locais de dissolução de *NAPL* e a permeabilidade relativa em fase aquosa (HWANG *et al.*, 2006; SEYEDABBASI *et al.*, 2008).

A molhabilidade de um sistema está relacionada a um ângulo de contato ( $\theta_c$ ) que, por convenção, pode variar de  $0^\circ$  a  $180^\circ$ . Este ângulo é função das tensões interfaciais desenvolvidas no sistema e, quando o ângulo de contato é menor que  $90^\circ$  (Figura 4.4), o fluido mais denso molha preferencialmente a superfície sólida, sendo  $\sigma_{nm}$ ,  $\sigma_{ns}$  e  $\sigma_{ms}$  as tensões entre o fluido não-molhante e o fluido molhante; entre o fluido não molhante e a superfície sólida; e entre o fluido molhante e a superfície sólida, respectivamente (MERCER; COHEN, 1990).

Figura 4.4 – Relação entre o ângulo de contato e as tensões interfaciais.



Adaptado de Mercer e Cohen, 1990.

A ordem de molhabilidade tem grande importância na retenção/escoamento de fluidos em meios porosos. No caso específico de *NAPL* no solo, considerando-se que o mesmo contenha teores de água, o que ocorre é que, em sendo o fluido mais molhante, a água ocupa os menores poros do solo, deixando os poros maiores para o escoamento do *NAPL*. Nesse caso, a água, sendo o fluido molhante nos sistemas *LNAPL*-água no meio poroso, ficaria retida nos poros e sua participação no escoamento seria reduzida. Já em casos em que a água não esteja presente no meio poroso, em razão da baixa molhabilidade do ar nele contido, o *LNAPL* torna-se o fluido molhante e se espalha pela zona vadosa.

#### **4.4.4 Viscosidade**

Viscosidade é a fricção interna de um fluido que faz com que ele resista ao escoamento, o que depende da temperatura. Essa propriedade dos fluidos retrata a facilidade de seu escoamento no meio, ou seja, após um derramamento, um produto de menor viscosidade se deslocará mais rápido e profundamente através dos poros do solo que um produto de maior viscosidade.

A condutividade do fluido no solo é altamente influenciada pela sua viscosidade. Quanto maior for a viscosidade, mais difícil será a percolação desse fluido no solo e, conseqüentemente, menor será a sua condutividade (CARVALHO *et al.*, 2015). Substâncias que possuem viscosidade alta, como o óleo diesel e o biodiesel, movem-se com velocidades entre 2 a 10 vezes menores que a água (SCHWILLE; PANKOW, 1988), sendo que a viscosidade de um *LNAPL* pode ser alterada ao longo do tempo.

#### **4.4.5 Solubilidade química**

A solubilidade dos contaminantes orgânicos em água pode ser definida como a máxima quantidade, sob condições de equilíbrio, passível de dissolução num volume conhecido de água, sob determinada temperatura (MERCER; COHEN, 1990). Um produto químico irá se dividir entre as diferentes fases de acordo com sua afinidade relativa com as mesmas, sendo que, no que se refere a compostos polares não miscíveis, essa afinidade é muito diferenciada, ocorrendo, por exemplo, grande proporção da fase dissolvida para substâncias de alta solubilidade em água,

como no caso do metanol, e pequena nos de baixa solubilidade, como no casos dos compostos *HPAs* (HORVATH, 1982; RISER-ROBERTS, 1998).

Vários fatores físicos e químicos influenciam a solubilidade de substâncias em água, incluindo-se a temperatura, o pH, a presença de cossolventes, a salinidade e a presença de matéria orgânica dissolvida (NEWELL *et al.*, 1995). No entanto, fatores hidrogeológicos também controlam fortemente a dissolução de *LNAPL* na água subterrânea, tais como a velocidade de escoamento da água subterrânea e a difusividade molecular dos *LNAPLs* em água (MERCER; COHEN, 1990).

A razão da concentração de uma substância química em cada uma das fases orgânica e aquosa (dissolvida) é conhecida como o coeficiente de partição  $K_w$ , que pode ser calculada como:

$$K_w = \frac{C_o}{C_w} \quad \text{Equação 1}$$

Em que,

$C_o$  = concentração na fase orgânica ( $\text{mg kg}^{-1}$ )

$C_w$  = concentração na fase aquosa ( $\text{mg L}^{-1}$ ):

Para um composto presente em uma mistura orgânica de multicomponentes, como é o caso dos *LNAPLs*, a concentração dissolvida de uma substância específica diminui à medida que sua concentração na mistura diminui. A concentração máxima dissolvida de um composto químico numa mistura orgânica é função da sua solubilidade efetiva em composto puro e da fração molar do produto químico na fase orgânica, em condições ideais de equilíbrio, conforme apresentado na Equação 2, que expressa a Lei de Raoult (AGAUGLU *et al.*, 2015):

$$C_w = X \cdot S \quad \text{Equação 2}$$

Em que,

$C_w$  = concentração efetiva da substância em solução aquosa ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$X$  = fração molar da substância em fase orgânica ( $\text{mol mol}^{-1}$ )

$S$  = solubilidade da substância puro em água ( $\text{mg L}^{-1}$ )

A Lei de Raoult é comumente utilizada para a predição na concentração dissolvida de um produto químico em água exposta a uma mistura de hidrocarbonetos. Os valores de solubilidade do composto puro em água (S) estão amplamente disponíveis para muitos compostos de interesse (COATES; CONNELL; BARRON, 1985; KROP *et al.*, 1997; NEWELL *et al.*, 1995).

Quando os hidrocarbonetos de petróleo estão em contato com a água subterrânea, as concentrações dissolvidas dos produtos químicos individuais não são, geralmente, afetadas pela quantidade desse *NAPL* em contato com a água (O'REILLY; MAGAW; RIXEY, 2001; POWERS; ABRIOLA; WEBER, 1992), mas pela concentração dos componentes específicos no *NAPL*.

A migração de uma fase líquida orgânica não miscível para a água é governada, em grande parte, pela sua massa específica e viscosidade. Esses contaminantes de baixa solubilidade podem migrar como fases não aquosas, permanecendo aprisionados nos poros do solo. Entretanto, a sua dissolução, ainda que em baixas concentrações, pode proporcionar a contaminação da água com substâncias de alta toxicidade, tornando-se uma fonte de contaminação por longo tempo. De acordo com Irwin *et al.* (1998), menos de 5% do petróleo bruto irá dissolver-se em água.

Dentre os hidrocarbonetos monoaromáticos, especialmente os *BTEX*, que tendem a ser a fração mais solúvel em água, têm no benzeno a substância mais solúvel, sendo até 10 vezes mais solúvel do que o etilbenzeno ou xilenos (WILLIAMS; LADD; FARMER, 2006). Por essa razão, o benzeno é frequentemente considerado o principal contaminante de águas subterrâneas, em locais de ocorrência de derramamentos de *LNAPLs*, devido à sua elevada mobilidade (em comparação com outros hidrocarbonetos de petróleo) e toxicidade.

Em geral, os *HPAs* não se dissolvem facilmente em água e são mais propensos a se dividirem em sedimentos e solos do que na água subterrânea, devido à sua baixa solubilidade e elevados coeficientes de sorção no solo. Como resultado, o transporte de *HPAs* tende a ser associado, principalmente, à erosão de solos e sedimentos contaminados (O'REILLY, K. T.; MAGAW, R. I.; RIXEY, 2001).

A solução de hidrocarbonetos totais, que naturalmente são dissolvidos a partir de misturas de *LNAPLs* em contato com a água, é denominada "fração solúvel em água" (*Water-Soluble Fraction* - WSF ou FSA, em português). Essa fração é tipicamente uma mistura complexa de vários componentes do *LNAPL* que, embora essas misturas sejam geralmente hidrofóbicas, muitos das substâncias componentes solubilizam-se em água até uma concentração limitada (FAKSNESS; BRANDVIK; SYDNES, 2008; MALK *et al.*, 2014).

Por isso, o conhecimento da concentração de contaminantes presentes no diesel e biodiesel na fração solúvel em água dos contaminantes presentes no diesel é essencial para a predição da extensão de sua pluma de contaminação dissolvida. Ao se considerar o constante aumento na proporção de biodiesel no diesel comercial, entende-se que importantes alterações devam ocorrer nas solubilidades dos compostos *BTEX* e *HPAs*.

Experimentos conduzidos em bancada indicaram que a estrutura molecular dos ésteres metílicos, que compõem o biodiesel, é muito semelhante à de compostos surfactantes (OWSIANIAK *et al.*, 2009; TAYLOR; JONES, 2001; YASSINE *et al.*, 2012b) e, com, isso, podem proporcionar maior dissolução dos contaminantes de *NAPLs* em água.

Miller e Mudge (1997) e Taylor e Jones (2001) descobriram que a adição de biodiesel a uma coluna de areia contaminada com petróleo bruto aumentou significativamente a mobilidade do óleo juntamente com a biodegradação de hidrocarbonetos alifáticos pelos microrganismos. Eles sugeriram que esse aumento aparente tenha sido obtido, provavelmente, por cosolubilização dos hidrocarbonetos de petróleo.

Além disso, a formação de emulsão e dispersão entre óleo e água pode afetar a persistência e transporte dos produtos de petróleo derramado (DEMELLO *et al.*, 2007; IRVINE; MANN; SHORT, 1999; LESSARD; DEMARCO, 2000). Por isso, para avaliar se os ésteres metílicos derivados de biodiesel podem afetar esse transporte, em caso de derramamentos de diesel/biodiesel, DeMello *et al.* (2007) testaram, previamente, o aumento nas proporções de biodiesel no diesel, sob agitação física em água. Os autores observaram, a partir da observação visual da solução aquosa, que o aumento de biodiesel na mistura pode induzir à solubilização de diesel em água, supondo-se que o fenômeno possa ocasionar a desagregação de gotículas de óleo diesel, em razão da diminuição proporcionada na tensão superficial *NAPL*-água.

Owsianiak *et al.* (2009) também realizaram testes de emulsificação, a partir de medição da turbidez e indicaram que, para misturas complexas com os *LNAPLs*, o desempenho do sistema em relação à formação de emulsão depende fortemente da proporção de biodiesel no diesel. Este efeito tornaria as substâncias constituintes do diesel mais solúveis em água, o que poderia facilitar seu transporte e intensificar os impactos ambientais de uma contaminação. Por outro lado, o aumento na taxa de dissolução dos hidrocarbonetos do diesel, poderia torná-los mais biodisponíveis, o que promoveria a degradação deste combustível, o que, também, foi observado por outros autores (DEMELLO *et al.*, 2007; MILLER, N. J.; MUDGE, 1997; PASQUALINO; MONTANÉ; SALVADÓ, 2006; TAYLOR; JONES, 2001; YASSINE *et al.*, 2013).

Diversos estudos já foram realizados no sentido de se determinar a fração solúvel em água e a influência de diferentes proporções de biodiesel na mistura com o diesel, sendo alguns desses estudos apresentados no Quadro 4.1. Conforme pode ser observado, não há consenso entre os valores de concentração de hidrocarbonetos totais, de *BTEX* e de ésteres metílicos na fração solúvel, sendo importante a realização de outros estudos para contaminantes específicos.

Quadro 4.1 - Resultados de concentração da fração solúvel em água obtidos em diferentes estudos.

Contaminante	Preparação da fração solúvel em água (FSA) e métodos de análise	Resultados	Referências
<b>Diesel e Biodiesel</b>	Agitação de 10 g de diesel e biodiesel (produzido a partir de soja, canola e peixe) em 1 L de água deionizada. A agitação foi por 16 h, a 1 rps, sob temperatura de 21 °C.	Foram encontradas maiores concentrações na FSA do biodiesel produzido com óleo de peixe (101 mg L <sup>-1</sup> ) e de soja (105 mg L <sup>-1</sup> ) em relação ao diesel (41 mg L <sup>-1</sup> ) e biodiesel produzido com canola (24 mg L <sup>-1</sup> ). Na FSA do diesel, foram detectados aromáticos de 1 e 2 anéis, grupo <i>BTEX</i> e outros alquilbenzenos e naftalenos, enquanto, no biodiesel, predominou as moléculas de alta massa molecular C15-C30 (grande polaridade com água).	(POON <i>et al.</i> , 2007)
<b>Diesel, Biodiesel e misturas</b>	10 g de óleo em 1 l de água deionizada foram agitados (1 rps), durante 16 h.	A solubilidade aquosa ficou entre 16 e 45 mg L <sup>-1</sup> , para o diesel, e entre 13 e 105 mg L <sup>-1</sup> , para o biodiesel. Em relação às misturas testadas, a concentração da FSA no B5 ficou entre 21 e 27 mg L <sup>-1</sup> e, no B20, ficou entre 26 e 31 mg L <sup>-1</sup> .	(HOLLEBONE <i>et al.</i> , 2008)
<b>Gasolina e diesel comercial</b>	Agitação lenta por 22 h com água salgada, na proporção óleo:água de 1:5.	Altas concentrações de <i>BTEX</i> e baixas concentrações de <i>PAHs</i> em água. A concentração de <i>BTEX</i> total na FSA de diesel foi de 2.815 µg L <sup>-1</sup> , enquanto que a FSA da gasolina foi de 36.050 µg L <sup>-1</sup> .	(RODRIGUES, <i>et al.</i> , 2010)
<b>Diesel, Biodiesel e blends</b>	B0, B20, B40, B60, B80 ou B100, em proporções volumétricas de 1:1, 1:10, 1:100 e 1:1000 (óleo: água), foram agitados ao longo de 24 h, com velocidades entre 150 e 330 rpm	Concentrações de COT nas FSA das misturas diesel/biodiesel ficaram entre 55-95 mg L <sup>-1</sup> (1:1), 10-16 mg L <sup>-1</sup> (1:10) e 2-5 mg L <sup>-1</sup> (1:100). Os valores de COT se elevaram com o aumento na proporção de biodiesel na mistura com o diesel. Em relação aos compostos aromáticos, verificou-se que com o aumento nas proporções de biodiesel, a concentração destes na fração solúvel foi reduzida, sendo que esses apresentaram maiores concentrações nas amostras mais diluídas (1:100 e 1:1000).	(YASSINE <i>et al.</i> , 2012b)
<b>Diesel e Biodiesel</b>	Diesel e biodiesel foram agitados a 150 rpm com água destilada em uma proporção de 80 g L <sup>-1</sup> de óleo em água, durante 48 h	A solubilidade do diesel, em relação ao COT na fração solúvel, foi de aproximadamente 30 mg L <sup>-1</sup> , enquanto que o biodiesel apresentou uma concentração entre 60 e 120 mg L <sup>-1</sup> , variável com os diferentes tipos de biodiesel.	(MITRE; LEÃO; ALVARENGA, 2012)
<b>Diesel, Gasolina comercial e Gasolina com etanol</b>	Agitação por 24 h com água ultrapura, na proporção óleo:água de 1:10 e 1:40.	Solubilização de HTP em água é baixa, sendo de apenas 0,003-0,008% do diesel e de 4,3-6,2% da gasolina. As concentrações encontradas de HTP do diesel foram entre 1,68 mg L <sup>-1</sup> (1:40) e 2,15 mg L <sup>-1</sup> (1:10), enquanto que, na gasolina, ficaram entre 781 mg L <sup>-1</sup> (1:40) e 4.472 mg L <sup>-1</sup> (1:10).	(MALK <i>et al.</i> , 2014)
<b>Diesel e Biodiesel</b>	O diesel e biodiesel foram agitados a 180 rpm com água (1:10), sob diferentes temperaturas por 24 h	As solubilidades do diesel e biodiesel foram significativamente diferentes em todas temperaturas, com a solubilidade do biodiesel aumentando com o aumento na temperatura. A 25 °C, o conteúdo de óleo no FSA do diesel foi de 4.598 mg L <sup>-1</sup> , enquanto que do biodiesel foi de 2.180 mg L <sup>-1</sup> .	(GORCHAROEN WAT <i>et al.</i> ; 2015)

#### 4.4.6 Volatilidade

Refere-se à transferência de determinada substância orgânica da fase líquida para fase gasosa. Ela está relacionada com a quantidade de contaminante que fica retida no solo, uma vez que, quanto mais volátil for o composto, mais ele será volatilizado.

A constante de Henry é o parâmetro que auxilia na observação da volatilidade do contaminante. Esta constante é dependente de propriedades como a pressão de vapor (a propriedade que determina o quão rápido um composto orgânico volatiliza-se), solubilidade em água e concentração da substância no solo, além de características do meio poroso, como diâmetro dos poros, capacidade de retenção e difusão de gases, temperatura e propriedades como teor de carbono orgânico, porosidade, massa específica e teor de argila (LYMAN; REEHL; ROSENBLATT, 1990; MERCER; COHEN, 1990).

Na zona vadosa, os componentes voláteis presentes em *LNAPLs*, além do escoamento na forma líquida, podem volatilizar e serem perdidos para a atmosfera, o que é importante na atenuação da contaminação em solos (MA, *et al.*, 2014).

Dentre os compostos presentes nos *LNAPLs*, os compostos *BTEX* são os mais voláteis dos compostos aromáticos, sendo considerados compostos orgânicos voláteis (COVs). Enquanto isso, a maioria dos *PAHs*, devido à sua baixa volatilidade, são classificados como compostos orgânicos semivoláteis.

Como citado anteriormente, sabe-se que a volatilização dos componentes constituintes de *LNAPLs* em solos não apenas é influenciada por suas próprias características, mas também pelas propriedades ou características físicas e químicas dos solos (LEE; CHAO; LEE, 2004; OKAMOTO *et al.*, 2009). Assim, é importante compreender as relações entre a taxa de emissão de COVs e as variáveis de caracterização do sistema e que afetam a taxa de volatilização, tais como temperatura e presença de substâncias dissolvidas, compostos orgânicos, surfactantes e salinidade do meio (LEE; CHAO; LEE, 2004).

#### 4.4.7 Textura e estrutura dos poros

A textura está associada ao tamanho das partículas do solo e seu conhecimento é importante para o entendimento do comportamento e movimentação de fluidos através do solo. A textura de um solo não é variável que está sujeita a mudanças significativas, ao longo do tempo, sendo, por essa razão, considerada de caracterização básica do solo.

A textura do solo é definida pela proporção relativa das classes de tamanho de partículas de um solo: areia grossa (2 a 0,2 mm), areia fina (0,2 a 0,05 mm), silte (0,05 a 0,002 mm) e argila (menor do que 2  $\mu\text{m}$ ). A textura do solo irá influenciar, diretamente, em diversos fatores, tais como índice de vazios e distribuição dos poros no solo, o qual afeta os coeficientes de permeabilidade e a retenção de fluidos como água e *LNAPLs*.

A estrutura do solo refere-se ao agrupamento e forma de organização das partículas (areia, silte, argila e partículas orgânicas), proporcionando a formação dos agregados, que são as unidades estruturais do solo. A análise da estrutura do solo pode ser efetuada em termos macro, que é a descrição feita em campo, segundo suas formas, grau de desenvolvimento e seu tamanho) e microestrutura, que envolve uma avaliação da ação de agentes de cimentação na organização das partículas primárias do solo (IBGE, 2015). Essa variável física é de grande importância na qualidade dos solos.

#### 4.4.8 Sorção

O termo sorção é utilizado para expressar, de forma genérica, o processo de retenção de íons, moléculas e substâncias químicas presentes em um determinado fluido na fase sólida, em decorrência da ação de forças capilares e de interação com a fase sólida do meio poroso. A retenção de contaminantes no solo pode se dar por adsorção à superfície das partículas do solo, decorrente da atuação de forças eletrostáticas ou por adsorção específica (quimissorção), ou por absorção, que é a retenção dos solutos em microporos, por efeito capilar (MATOS, 2015) (Figura 4.5). Portanto, denomina-se de potencial matricial o efeito conjunto dos fenômenos de capilaridade e de adsorção sobre a energia livre da água e/ou *LNAPL* do solo, conforme ilustrado pela Equação 3.

$$\psi_m = \psi_{cap} + \psi_{ads} \quad \text{Equação 3}$$

Em que,

$\psi_m$  = Potencial matricial da água no solo;

$\psi_{cap}$  = Potencial capilar da água no solo;

$\psi_{ads}$ ; = Potencial de adsorção da água no solo.

Figura 4.5 - Formas de retenção da água no solo retida no solo por efeitos de adsorção e forças capilares.



Fonte: Adaptado de Stephens, 1996.

Possivelmente, esse é o processo de maior influência no comportamento dos contaminantes orgânicos no ambiente do solo, podendo afetar nas taxas de volatilização, difusão e lixiviação, assim como a biodisponibilidade das substâncias químicas, para a sua degradação microbiana (RISER-ROBERTS, 1998). A água retida pelas forças capilares ocupa majoritariamente os microporos do solo, enquanto nos macroporos ocorre a maior parte do escoamento livre, sendo a água, aí retida, removida com relativa facilidade. A água que está adsorvida nos microporos, basicamente, não participa do escoamento, sendo necessária maior energia para remoção da água. Os fenômenos de adsorção e de capilaridade são as duas formas principais de retenção de água por um meio poroso, os quais são considerados globalmente por ser difícil separar seus efeitos individuais.

A origem dos mecanismos de adsorção de substâncias orgânicas reside na presença de cargas elétricas, não balanceadas, na superfície e no espaço interlamelar de alguns argilominerais, e na matéria orgânica do solo (CARVALHO *et al.*, 2015). Essa retenção por adsorção pode envolver forças de *van del Waals*, pontes de hidrogênio, sorção química e retenção por troca iônica, sendo afetada por diversos fatores, tais como: tipo e concentração de contaminante, solubilidade aquosa, teor e qualidade dos argilominerais e matéria orgânica, carga iônica e área de superfície específica das partículas do solo, condições ambientais (temperatura, pH, potencial redox etc.), dentre outros (RISER-ROBERTS, 1998; PIWONI; KEELEY, 1990).

O fenômeno de adsorção das moléculas de água se dá por sua orientação e atração entre seu polo positivo e a superfície negativa das partículas de argila. Além da água, cátions hidratados presentes na solução do solo também podem ser atraídos e adsorvidos à superfície dessas partículas (CARDOSO, 2011).

#### **4.4.8.1 Transporte de solutos no solo**

Do ponto de vista do avanço da espécie química através do solo, as reações e os mecanismos de transformação são considerados processos de transferência de massa. Em processos de transporte em meio poroso saturado, a interação com o meio e a transformação das espécies químicas encontram-se bem descritos em referências clássicas como Fetter (1999), Freeze e Cherry (1979) e Rowe *et al.* (2004).

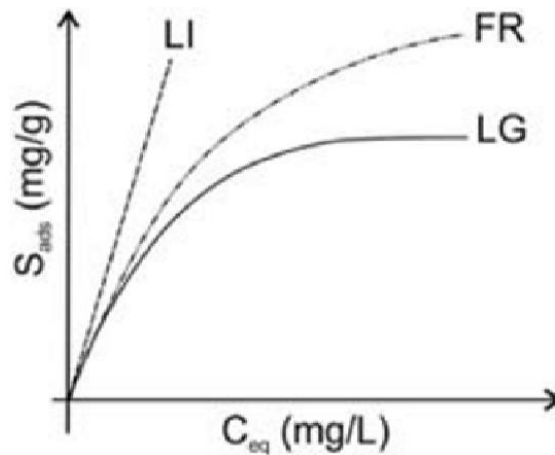
Os modelos teóricos para meios saturados, que tratam do transporte de solutos através do solo, contemplam o transporte dos contaminantes no meio e, por esse motivo, são expressos em termos da concentração da espécie na fase líquida (CARVALHO *et al.*, 2015). Esses modelos, caso a reação implicar transferência de massa entre fases, considera acréscimo de massa, se a espécie foi transferida para a fase líquida (dissolução, dessorção), e perda de massa, se foi transferida para a fase sólida (precipitação, sorção). Essa transferência para a fase sólida pode ser quantificada a partir de valores de coeficientes de sorção na fase sólida ( $K_d$ ) ou de carbono orgânico do solo ( $K_{oc}$ ). Esses coeficientes podem ser definido como a proporção com que uma substância fica retida nos sólidos ( $K_d$ ) ou na matéria orgânica do solo ( $K_{oc}$ ), em relação ao que permanece na fase aquosa, em condições de equilíbrio, e tem sido utilizada como uma variável

na predição do transporte de íons ou substâncias químicas para o lençol freático (D'AGOSTINHO; FLUES, 2006).

Para quantificação da sorção, tem sido utilizada uma técnica denominada "equilíbrio em lote", que consiste em preparar suspensões na mesma proporção de massa de solo seco e volume de solução, tendo essa solução diferentes concentrações da espécie iônica em análise. Essas suspensões são agitadas até obtenção do equilíbrio e, em seguida, é determinada a concentração do contaminante nessa solução. A diferença entre a concentração inicial e a final representa a massa sorvida no solo. Os resultados são plotados em um gráfico que é ajustado para um modelo de sorção, com intuito de se definirem os parâmetros de ajuste para cada modelo matemático avaliado. A partir dos valores de  $K_d$  ou  $K_{oc}$ , que são os parâmetros ajustados para o modelo linear, pode-se calcular o fator de retardamento (R), variável de estimativa da interação do soluto com a fase sólida e seu transporte no meio poroso. Trata-se de uma variável que expressa a defasagem existente entre a velocidade de avanço do contaminante e a velocidade de avanço da frente de molhamento da solução percolante no meio poroso (CARVALHO *et al.*, 2015; MATOS, 2015; MATOS, *et al.*, 2001).

Para modelagem matemática entre o o que fica associado à fase sólida e a água, têm sido utilizados os modelos linear, Freundlich e Langmuir, entretanto o primeiro tem sido utilizado com maior frequência pois a curva se iguala à dos outros em faixas de concentração mais baixa dos solutos, condição mais comum nos solutos contaminantes do meio poroso. Na Figura 4.6, compara-se o comportamento da espécie química no solo, segundo cada um dos modelos citados.

Figura 4.6 - Representação dos modelos de sorção Linear (LI), de Freundlich (FR) e de Langmuir (LG), para a condição de equilíbrio químico.



Fonte: Carvalho *et al.*, 2015.

O ensaio de coluna de lixiviação, de forma diferente, é um ensaio semelhante ao medição da condutividade hidráulica, em que um afluente tem concentração conhecida de determinado contaminante que é aplicado na superfície da coluna de solo. Posteriormente ao início da aplicação, são coletadas periodicamente alíquotas do efluente para quantificação da diferença de concentração desse contaminante na entrada e saída da coluna. O ensaio foi idealizado originalmente para a amostra de solo na condição saturada em que, nessa condição, o tempo pode ser representado pelo número vezes que a solução percolada seria suficiente para ocupar todos os poros da coluna de solo. Quando ocorre sorção de contaminantes no meio, o fator de retardamento  $R$  corresponde ao número de volume de poros (volume da coluna ocupado, exclusivamente, pelos poros do solo) de efluente, no qual a concentração de soluto é igual a 50% da sua concentração na solução inicial aplicada ( $C/C_0 \cong 0,5$ ) (MATOS, 2015; CARVALHO *et al.*, 2015). Utilizando-se esse método, preservam-se os efeitos de convecção, difusão, dispersão e a cinética da reação, sob influência da condutividade hidráulica no meio poroso.

Em relação aos principais contaminantes de *LNAPL*, dos hidrocarbonetos aromáticos mais comuns, os compostos *BTEX* possuem os menores  $K_{oc}$ , sendo o benzeno considerado altamente

móvel, o tolueno moderadamente a altamente móvel, enquanto os xilenos são considerados moderadamente móveis no solo (USEPA, 1995).

#### 4.4.9 Fração de saturação e fração de saturação residual

Os espaços vazios em um meio poroso podem estar completamente ou parcialmente preenchidos por um ou mais líquidos. Assim, a saturação do meio poroso com um fluido é definida como a fração volumétrica dos espaços vazios totalmente ocupados por esse fluido(s). As frações de saturação variam de 0 a 1 e a soma das frações de saturação de todos os fluidos é igual a 1 (MERCER; COHEN, 1990), conforme Equação 4.

$$S_w + S_o + S_g = 1 \quad \text{Equação 4}$$

Em que,

$S_w$  = fração de saturação com água;

$S_o$  = fração de saturação com o *NAPL*;

$S_g$  = fração de saturação com gás.

Em problemas envolvendo os fluidos ar/água, o solo é denominado saturado quando todos os seus vazios estiverem preenchidos com água. No entanto, quando os vazios do solo estiverem apenas parcialmente preenchidos, o solo se encontra não saturado, sendo o grau de saturação da água ( $S_w$ ) no solo representado como a fração do volume de poros total ocupado por ela.

O conhecimento da fração de saturação de um meio poroso com um determinado fluido é importante porque outras propriedades, como pressão capilar, sucção matricial e permeabilidade relativa, são representadas como funções de saturação ou em função de uma outra grandeza que retrate o conteúdo daquele fluido no solo (MERCER; COHEN, 1990).

A fração de saturação residual de uma determinada fase pode ser entendida como sendo a parcela do que foi aportado ao meio poroso que torna-se imóvel no meio, em decorrência da

ação das forças capilares e de adsorção do contaminante. Isso torna a condutividade do fluido molhante praticamente nula no sistema. A fração de saturação residual de *LNAPL* em solos ou aquíferos contaminados representa a parcela do contaminante que não é drenável do solo, mesmo que não exista absolutamente nenhum tipo de restrição para que isso ocorra (OOSTROM; LENHARD, 2003; OOSTROM *et al.*, 2005; ROUSSEAU; CUSHMAN; KLEPPER, 2012).

A magnitude da fração residual é dependente de diversos fatores, entre os quais pode-se citar a distribuição granulométrica do meio poroso, mineralogia, molhabilidade, relações de viscosidade e massa específica entre as fases, gradiente hidráulico, entre outros (DELGADO, 2001). Além disso, em geral, os valores da fração de saturação residual na zona vadosa aumentam com a diminuição na permeabilidade intrínseca, da porosidade efetiva e do teor de água no meio poroso (MERCER; COHEN, 1990; SCHWILLE, 1984).

Mercer e Cohen (1990) indicaram que a fração de saturação residual da maioria das *NAPLs* varia entre 10% e 20%, na zona não saturada, e de 15% a 50% do volume total dos poros, na zona saturada. Torna-se importante, no entanto, considerar que é de se estranhar essa informação, tendo em vista que, na zona não saturada, a competição pelo espaço poroso com a água é menor e, portanto maior o percentual de vazios passível de ser ocupado com o *NAPL*. Segundo Anderson (1988), maior retenção de *NAPLs* na zona saturada do que na zona não saturada é devido a vários fatores, dentre eles: 1) a razão de massa específica dos fluidos (*NAPL*-ar *versus* *NAPL*-água acima e abaixo do nível d'água, respectivamente) favorece maior drenagem sob a zona vadosa; 2) como o *NAPL* é o fluido não molhante na maioria dos meios saturados, este é aprisionado nos poros maiores; e 3) como o *NAPL* é o fluido molhante na zona vadosa (em relação ao ar), ele tende a espalhar-se para poros adjacentes e deixar um conteúdo residual inferior para trás.

A capacidade da zona vadosa em capturar *LNAPLs* é, por vezes, medida e relatada como a capacidade de retenção volumétrica. No Quadro 4.2 apresentam-se alguns autores que determinaram a capacidade que o meio poroso apresenta em reter compostos químicos constituintes de *LNAPL*.

Quadro 4.2 – Resultados de ensaios de retenção de *NAPL* obtidos por diferentes estudos.

<b>Contaminante</b>	<b>Preparação e técnica de retenção</b>	<b>Resultados</b>	<b>Referências</b>
<b>Percloroetileno (PCE), tetracloroetileno (TCE) e gasolina</b>	Os valores de capacidade de retenção (CR) de três diferentes <i>NAPLs</i> foram medidos em laboratório, em cinco solos, nas condições de não-saturação. A quantificação foi obtida a partir da aplicação de <i>NAPLs</i> no topo das colunas, até iniciar o escoamento na superfície da coluna, quantificando-se a massa retira.	As tendências mostram que a CR de <i>NAPL</i> em meio poroso é afetada pelas propriedades físicas do solo e propriedades químicas da <i>NAPL</i> . A CR aumentou com aumento na porosidade do solo, aumento correspondente na massa específica do <i>NAPL</i> e diminuição na massa específica global do solo.	(ZYTNER; BISWAS; BEWTRA, 1993)
<b>n-hexano e tetracloroetileno (TCE)</b>	Colunas de três diferentes tipos de solo, contendo diferentes conteúdos de água foram submetidos à saturação com <i>NAPL</i> para obtenção dos valores da fração de saturação residual e capacidade de retenção, após 24 h de drenagem livre, quantificando-se a diferença de massas	O tipo do composto <i>NAPL</i> , o tipo de solo e o conteúdo de água inicial influenciaram a capacidade de retenção do contaminante. Foi observado que as capacidades de retenção de <i>NAPL</i> diminuiram à medida que o teor de água no solo aumentava, sendo o principal efeito na CR.	(GUIGARD; STIVER; ZYTNER, 1996)
<b>Diesel e Etanol</b>	O movimento do diesel na movimentação com água foi observado em uma coluna de solo de 1 m de comprimento e o efeito da adição de etanol ao combustível diesel nesse escoamento foi determinado por 24 h.	Os resultados das colunas de solo sugeriram que a migração do diesel no perfil do solo foi aumentada pela adição de etanol. Além disso, a porcentagem de matéria orgânica presente foi extremamente importante na retenção de hidrocarbonetos	(ADAM <i>et al.</i> , 2002)
<b>Tolueno</b>	Estudou-se a dissolução do tolueno aprisionado em meios porosos saturados, aplicando-o em três tipos de meios porosos, com todos os ensaios foram conduzidos com a passagem de 900 volumes de poros (VP) na coluna de solo vertical.	Mostrou-se que a concentração real de tolueno na água foi bem abaixo da solubilidade esperada, quando assumido o equilíbrio entre as fases dissolvida e residual do <i>LNAPL</i> . As propriedades do solo (distribuição de tamanho de grãos e permeabilidade) afetaram a liberação do contaminante a partir da fase residual.	(FROLLINI <i>et al.</i> , 2016)

#### 4.4.10 Condutividade dos fluidos e permeabilidade do meio poroso

O estudo do escoamento de fluidos através de meios porosos é um tema que permeia diversas áreas de conhecimento. A origem do estudo de escoamento em solos leva à equação empírica, proposta por Darcy, obtida a partir da realização de experimentos nos quais avaliou o escoamento de água por meio de filtros verticais de areia, após atingida a condição de equilíbrio dinâmico. Darcy concluiu que a velocidade de descarga da água ( $v$ ) é diretamente proporcional ao gradiente médio de energia através solo ( $i$ ) e ao coeficiente de proporcionalidade ( $K_{sat}$ ), denominado coeficiente de permeabilidade ou condutividade hidráulica, conforme Equação 5.

$$Q = K_{sat} \cdot i \cdot A \quad \text{Equação 5}$$

Sendo:

$$i = \frac{\Delta h}{L} \quad \text{Equação 6}$$

Em que,  $Q$  é a vazão ( $L^3 T^{-1}$ );  $K_{sat}$  é a constante de proporcionalidade ( $L T^{-1}$ );  $i$  é o gradiente hidráulico ( $L L^{-1}$ ),  $\Delta h$  é a carga hidráulica ( $L$ );  $L$  é o comprimento ( $L$ ) e  $A$  é a área de seção transversal ( $L^2$ ).

A Lei de Darcy foi concebida para escoamento em um meio saturado, entretanto, pode ser empregada na estimativa do escoamento em meio não saturado, considerando-se a curva de condutividade hidráulica em função do conteúdo de água no meio (MASROURI; BICALHO; KAWAI, 2008).

Em uma condição de saturação no meio poroso, os poros do solo estão completamente preenchidos com o fluido, proporcionando condutividade hidráulica máxima. No caso de solos não saturados, o fluido escoar principalmente pelos poros de menor diâmetro, passando a tortuosidade a ser maior, o que proporciona a ocorrência de menores valores de condutividade hidráulica. Torna-se fundamental frisar, no entanto, que essa regra só é válida no caso do

escoamento de água e solutos, não sendo verdadeiro no caso de substâncias não miscíveis em água. Quando dois ou mais fluidos não miscíveis estão presentes nos vazios do solo concomitantemente (sistemas multifásicos), os fluidos competem pelo espaço dos poros, sendo que o resultado final é a condutividade reduzida para cada fluido.

Considerando-se que a condutividade do fluido depende não só das características e propriedades do meio poroso, mas também do próprio fluido, para excluir a influência das propriedades do fluido percolante (massa específica e viscosidade), utiliza-se a permeabilidade ou permeabilidade intrínseca ou, ainda, a permeabilidade absoluta ( $k$ ), sendo dependente de diversos fatores, tais como a forma, quantidade, distribuição e continuidade dos poros no material e é definida pela Equação 7.

$$k = \frac{K \mu}{\rho g} \quad \text{Equação 7}$$

onde:  $\mu$  é a viscosidade do fluido ( $M L^{-1} T^{-1}$ );  $\rho$  a massa específica do fluido ( $M L^{-3}$ );  $g$  a aceleração da gravidade ( $L T^{-2}$ ).

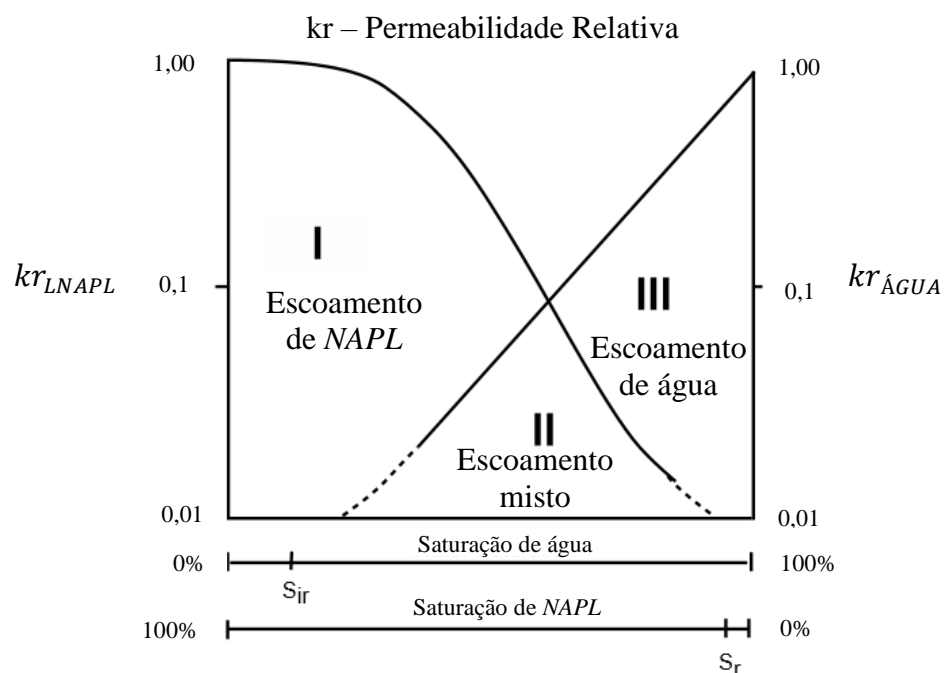
Em meio poroso em que haja a presença tanto de água como de outras substâncias não miscíveis, a permeabilidade efetiva é uma medida da capacidade do solo não saturado em conduzir um fluido, estando o resto dos vazios intersticiais ocupado pelos outros fluidos não miscíveis. Essa variável difere da permeabilidade absoluta pelo fato de esta última se referir a uma situação na qual todos os vazios do solo estão preenchidos com um único fluido (CARDOSO, 2011).

A permeabilidade relativa ( $k_r$ ) é a variável mais utilizada para caracterizar o escoamento simultâneo dos fluidos presentes no meio poroso (Equação 8). Essa variável é uma grandeza adimensional, definida como a razão entre a permeabilidade efetiva ( $k_i$ ) de um fluido em determinado grau de saturação ( $S_r$ ) do meio poroso com água e a permeabilidade intrínseca no solo saturado. A permeabilidade relativa varia de zero a um (CARVALHO *et al.*, 2015; NEWELL *et al.*, 1995).

$$k_r = \frac{k_i (S_r < 100\%)}{k (S_r = 100\%)} \quad \text{Equação 8}$$

Na Figura 4.7, estão mostradas curvas típicas de permeabilidades relativas em função do grau de saturação do meio poroso, para os fluidos molhante (água) e não molhante (*NAPL*).

Figura 4.7 - Curvas de permeabilidade relativa hipotéticas para água e *LNAPL*, em meio poroso.



Fonte: Newell *et al.*, 1995.

Como os poros maiores estão disponíveis para o escoamento do *NAPL*, a permeabilidade efetiva ao *NAPL* costuma não ser afetada de forma significativa até que o conteúdo de água comece a interromper a continuidade da distribuição do *NAPL* pelos vazios do solo.

Com a introdução do conceito de permeabilidade relativa ( $k_r$ ), uma das extensões da Lei de Darcy, pode gerar um modelo conceitual simples, com intuito de compreender os efeitos de

propriedades físicas do *LNAPL* na sua movimentação, em escoamento multifásico, em uma migração unidimensional, conforme apresentado na Equação 9:

$$Q = \frac{kr \cdot k \cdot \rho \cdot g \cdot A}{\mu} \cdot \frac{\Delta h}{L} \quad \text{Equação 9}$$

Em que,  $Q$  = vazão do fluido ( $L^3 T^{-1}$ );  $\Delta h$  = diferença de energia total no fluido considerado (L);  $K$  = coeficiente de permeabilidade absoluta do meio ( $L^2$ );  $g$  = constante de aceleração da gravidade ( $L T^{-2}$ );  $\mu$  = viscosidade do fluido ( $M L^{-1} T^{-1}$ );  $A$  = área da seção transversal do corpo de prova ( $L^2$ );  $L$  = comprimento do corpo de prova (L);  $\rho$  = massa específica do fluido ( $M L^{-3}$ ).

A curva de condutividade hidráulica e a permeabilidade efetiva têm importância fundamental nas áreas de geotecnia ambiental e em acidentes com ocorrência de contaminação por produtos de petróleo, em zonas urbanas e nos fenômenos de transporte de poluentes derivados do petróleo na zona não saturada e saturada do solo (DELSHAD; POPE, 1989; DICARLO; SAHNI; BLUNT, 2000; PARKER, 1989).

De acordo com o que foi relatado no texto, a condutividade de um fluido no solo não é constante, podendo variar amplamente a depender de diversos fatores, tais como propriedades do fluido, tamanho das partículas, esfericidade dos grãos de solo, natureza do arranjo das partículas, grau de saturação, molhabilidade entre fluidos etc. De forma resumida, está apresentada no Quadro 4.3, uma série de estudos referentes à movimentação de *NAPLs* sob diferentes condições e meios porosos.

Quadro 4.3 - Estudos sobre a movimentação dos compostos *NAPLs* em colunas de diferentes meios porosos.

Contaminante	Preparação e técnica de retenção	Resultados	Referências
<i>LNAPL</i>	Buscar maior conhecimento no efeito dos processos dominantes durante a permeabilidade relativa na zona vadosa por <i>LNAPLs</i> , em escoamento multifásico (água, <i>LNAPL</i> e ar). O estudo foi realizado a partir de uma fonte pontual finita de <i>LNAPL</i> , aplicada no topo de uma coluna de meio poroso arenoso inclinado em relação à água, para comparação com estimativas obtidas a partir de simulação numérica.	No processo de infiltração/percolação, o meio poroso teve a capacidade de aprisionar parte desse <i>LNAPL</i> entre as fronteiras do solo arenoso, mostrando a grande importância das forças capilares na retenção de contaminantes. Esse acúmulo demonstrou que uma camada de meio poroso de baixa saturação atua como uma barreira capilar, acumulando-se e se espalhando antes que possa escoar para camadas mais profundas.	(WIPFLER <i>et al.</i> , 2004)
<b>Petróleo e diesel</b>	Conjuntos de experimentos de infiltração/percolação, sob carga constante de <i>LNAPL</i> em coluna, com intuito de examinar fatores que afetam propriedades hidráulicas.	A velocidade de infiltração/percolação e frente de avanço do <i>LNAPL</i> aumenta com relativa rapidez no início, diminuindo ao longo do tempo. Os efeitos da compactação do solo também tem grande impacto na infiltração/percolação do <i>LNAPL</i> . Além disso, a composição do <i>NAPL</i> é um fator que afeta diretamente, devido à diferença da viscosidade dessas substâncias.	(WANG; SHAO, 2009)
<b>Petróleo</b>	Conduziu-se experimentos de percolação de petróleo bruto em colunas de três distintos solos com diferentes conteúdos de água inicial. A avaliação foi acompanhada pelo acompanhamento da frente de avanço e condutividade do <i>LNAPL</i> .	O estudo demonstrou o aumento na taxa de infiltração do <i>LNAPL</i> com o aumento nos teores de água, nos três tipos de solos. Além disso, quanto maior os teores de silte/argila, mais lenta a percolação do <i>LNAPL</i> no solo.	(ZHANG; SHAO, 2010)
<b>Diesel</b>	Foram realizados ensaios para a determinação da permeabilidade efetiva de fluidos não miscíveis em sistemas bifásicos com diferentes conteúdos de água no meio poroso. A medição foi feita em permeâmetro de parede rígida, a partir da compactação de corpos de prova com diversos graus de saturação com o fluido molhante (20%, 40%, 60% e 80% de água) e posterior escoamento do <i>LNAPL</i> em regime permanente.	Verificou-se que o solo que apresentou maior capacidade de retenção de água foi o que apresentava maior quantidade de argilo-minerais de alta atividade. Além disso, o grau de saturação relativo ao diesel teve forte influência nos valores experimentais de permeabilidade efetiva, com a permeabilidade efetiva aumentando com o grau de saturação de diesel nos poros das amostras dos três tipos de solo, quando variado entre 20% a 60% de saturação.	(CARDOSO <i>et al.</i> , 2011)
<b>Diesel</b>	Foram avaliados os efeitos da textura, teor inicial de água e da massa específica global do solo na infiltração/percolação de óleo diesel, em meios arenosos e argilosos, sob diferentes teores iniciais de água. A avaliação foi acompanhada pela frente de avanço e os resultados foram utilizados em cinco equações empíricas.	A infiltração/percolação inicial foi máxima, diminuindo ao longo do tempo de aplicação do <i>LNAPL</i> . O escoamento foi mais rápido no meio arenoso, demonstrando que a textura do solo é importante na condutividade do <i>LNAPL</i> . Na avaliação do conteúdo de água, os dois solos tiveram comportamento diferenciados, tendo sido obtida menor taxa de infiltração/percolação nas argilas com o aumento de água nos poros, enquanto que a condutividade nas areias aumentou com o aumento nos teores de água do meio poroso.	(MA <i>et al.</i> , 2016)

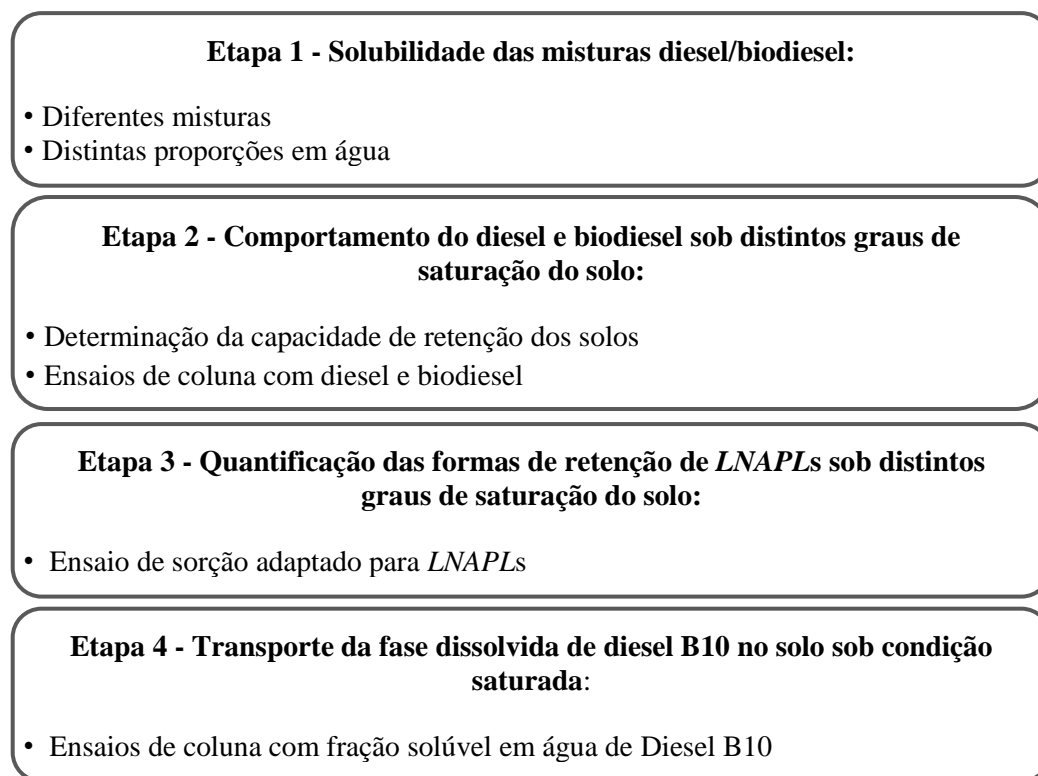
Para melhor entendimento da interação dos líquidos orgânicos com as partículas de argila do solo é necessária a análise de propriedades físico-químicas dos minerais de argila na presença de líquidos orgânicos (CHEN; BARKER; GUI, 2008; KAYA; FANG, 2000; ZYTNER, 1994).

Com base no que foi reportado, devido aos diversos fatores que influenciam a movimentação das plumas de contaminação, são essenciais estudos do comportamento dos contaminantes dissolvidos e em fase livre, para melhor entendimento do cenário de contaminação. Dessa forma, esse estudo visou melhor compreender o efeito das características e propriedades do meio poroso na movimentação do diesel, biodiesel e suas misturas, para auxílio na tomada de decisão no gerenciamento das áreas contaminadas. O estudo foi conduzido em dois latossolos, que são classes de solo cuja influência no comportamento de combustíveis é motivo de interesse para o estado de Minas Gerais.

## 5 MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi dividido em quatro etapas, as quais foram conduzidos nos laboratórios do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA), com suporte do Laboratório de Solos e Resíduos Sólidos da Universidade Federal de Viçosa (UFV), Laboratório de Solos do Instituto Federal do Norte de Minas Gerais (IFN-MG) e do Departamento de Química do Centro Federal de Educação Tecnológica (CEFET-MG). O estudo se divide em quatro etapas, correspondentes aos objetivos específicos, conforme está ilustrado na Figura 5.1, que apresenta as etapas metodológicas deste trabalho.

Figura 5.1 - Etapas metodológicas do presente estudo.



### 5.1 Materiais

#### 5.1.1 Coleta e amostragem dos solos estudados

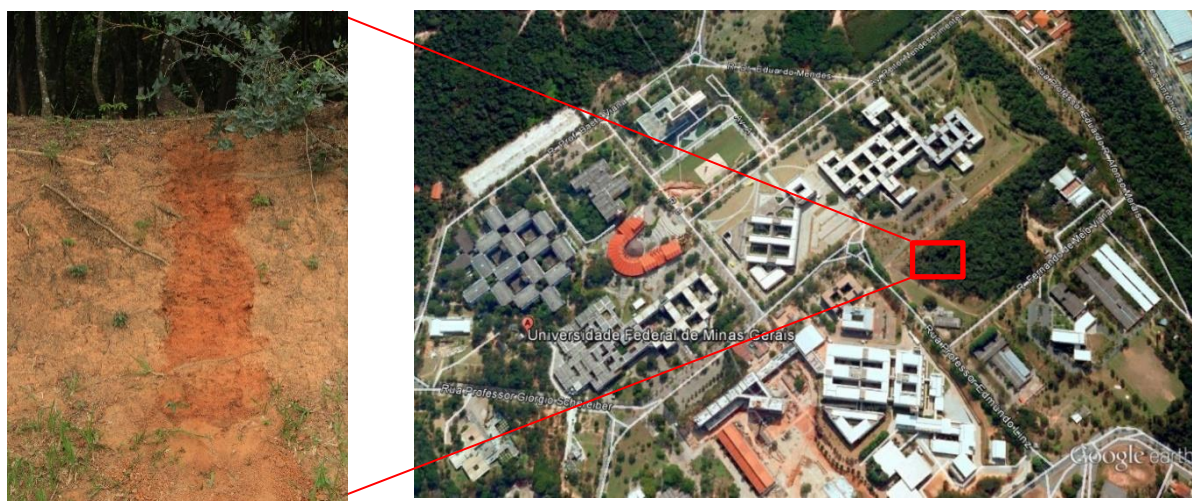
No presente estudo, foram utilizadas amostras de um Latossolo Ferrífero (LF) e de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) coletados na Região de Belo Horizonte, Minas Gerais. O

primeiro foi coletado no município de Nova Lima (latitude: 20° 05' 23"S; longitude: 43° 58' 38" O) e o segundo na região norte do município de Belo Horizonte (latitude 19° 52' 05"S; longitude: 43° 57' 40"O). Amostras de horizonte B desses solos foram coletadas à, aproximadamente, 1,00 m de profundidade para a realização dos experimentos e análises. A localização da coleta e o perfil dos latossolos estão apresentados nas Figura 5.2 e Figura 5.3.

Figura 5.2 - Detalhe do perfil e da localização de coleta de amostras do Latossolo Ferrífero (LF) no município de Nova Lima-MG.



Figura 5.3 - Detalhe do perfil e da localização de coleta de amostras do Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) no município de Belo Horizonte.



As amostras foram secadas ao ar por um período entre dois a quatro dias, com o intuito de retirar o conteúdo de água possível presente nos poros, caracterizando-as como Terra Fina Seca ao Ar – TFSA. Após a secagem, as amostras foram peneiradas em malha de 2 mm, para melhor homogeneização do solo a ser utilizado nos ensaios.

Os Latossolos são, em geral, solos muito intemperizados, profundos e de boa capacidade de drenagem. Caracterizam-se por grande homogeneidade, em termos de suas características, ao longo do perfil; têm, na mineralogia da fração argila, predominantemente caulinita e praticamente ausência de minerais primários de fácil intemperização. Distribuem-se por amplas superfícies no Território Nacional, ocorrendo em praticamente todas as regiões do país, diferenciando-se entre si principalmente pela coloração e teores de óxidos de ferro (IBGE, 2015).

O horizonte B latossólico é tipicamente mineral que, em decorrência do avançado estágio de intemperização, explícito pela alteração completa dos minerais primários menos resistentes, não apresenta resquícios da estrutura da rocha original. Em geral, é constituído por quantidades variáveis de óxidos de ferro e de alumínio, minerais de argila do tipo 1:1, quartzo e outros minerais mais resistentes ao intemperismo, podendo haver a predominância de quaisquer desses materiais. Além disso, deve apresentar espessura mínima de 50 cm, textura franco-arenosa ou mais fina e baixos teores de silte, de maneira que a relação silte/argila seja inferior a 0,6 nos solos de textura argilosa (IBGE, 2015).

O Latossolo Ferrífero coletado em Nova Lima é típico da região do Quadrilátero Ferrífero, região responsável por grande parte da produção de minério de ferro no Brasil. Esse tipo de solo caracteriza-se como mineral, não hidromórfico, profundo, de baixa fertilidade, com acentuada drenagem, de coloração avermelhada, em virtude dos altos teores de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), tipicamente acima de 35%, que se desenvolvem a partir de rochas ricas em ferro - itabiritos - (KER, 1998). A estrutura é quase sempre do tipo forte pequena granular, de agregação nítida e de fácil separação dos agregados, com aparência de “pó de café” (IBGE, 2015).

O Latossolo Vermelho-Amarelo coletado em Belo Horizonte é o latossolo de maior e mais ampla distribuição geográfica no Brasil, ocorrendo em praticamente todo o território brasileiro.

Trata-se de um solo de coloração vermelho-amarelada, refletindo o amplo predomínio de goethita em relação à hematita, apresentando baixos teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , com boa drenagem e textura argilosa ou muito argilosa. São muito variáveis no que se refere à fertilidade natural, com textura que pode variar de 15% a até mais de 80% de argila e relevo de ocorrência em áreas que variam de planas a montanhosas (IBGE, 2015; KER, 1998).

### **5.1.2 Caracterização física, química e mineralógica dos solos estudados**

Para a caracterização física das amostras de LF e LVA, foram realizadas coletas com estrutura indeformada, utilizando-se um anel de Policloreto de Vinila (PVC), de volume interno de 326  $\text{cm}^3$ , para a determinação da massa específica global, massa específica de partícula, porosidade total, micro e macroporosidade. As análises foram realizadas de acordo com Embrapa (1997) e Matos (2012), utilizando-se os métodos do cilindro volumétrico, do balão volumétrico e da mesa de tensão, respectivamente. A condutividade hidráulica sob condição saturada foi determinada em laboratório pelo método do permeâmetro sob carga constante, de acordo com Matos (2015), utilizando-se colunas de 10 cm de altura e 5 cm de diâmetro preparadas com material de solo passado em peneiras de 2 mm. A adição de material foi realizado com auxílio de um funil, com a aplicação do solo por movimentos circulares do mesmo. No topo da coluna de solo foi disposto um disco de lã de vidro para evitar o turbilhonamento e as colunas foram saturadas por capilaridade a partir de suas bases por 24 horas.

Para a caracterização química dos solos, as concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  foram determinadas utilizando-se o extrator de KCl ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ), enquanto que a extração das concentrações disponíveis de P,  $\text{K}^+$ , Fe, Zn, Cu, Mn e H+Al foi feita utilizando-se o extrator Mehlich 1. Com base nesses resultados, foram calculadas a soma de bases trocáveis (SB), capacidade de troca catiônica efetiva (t), capacidade de troca catiônica total a pH 7,0 (T) e saturação por bases (V). Além disso, foram quantificados o teor de matéria orgânica (MO), utilizando-se o método Walkley-Black, por oxidação química com dicromato de potássio, e fósforo remanescente (P-rem) por extração com  $\text{CaCl}_2$  e quantificação em espectrofotômetro. A análise textural foi determinada utilizando-se o método da pipeta (MATOS, 2012). Na Tabela 5.1 estão apresentados os resultados de caracterização física, química e físico-química dos solos utilizados neste estudo e nos Anexo I os laudos técnicos das análises físicas e químicas.

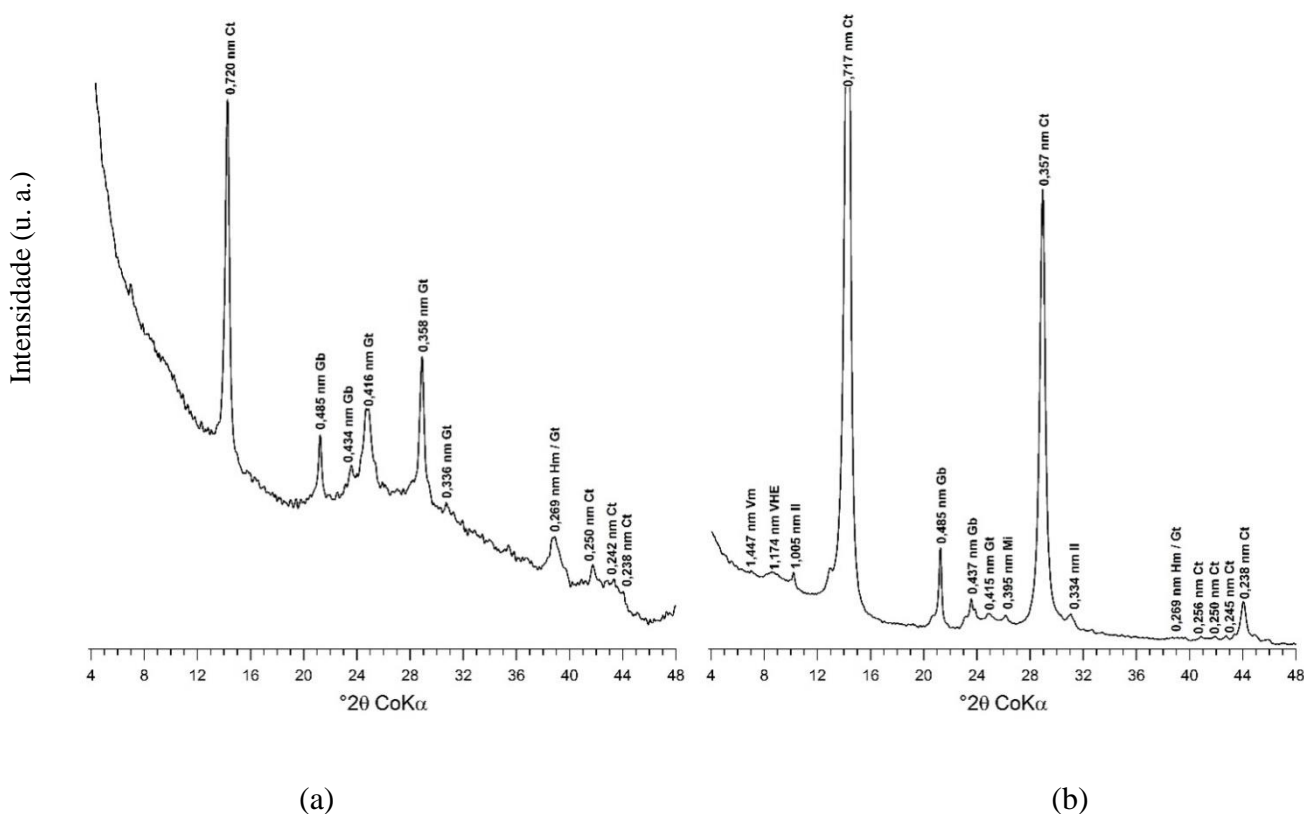
Tabela 5.1 - Caracterização física e química dos solos utilizados no presente estudo.

<b>Atributos do Solo</b>	<b>Latossolo Ferrífero</b>	<b>Latossolo Vermelho-Amarelo</b>
<b>Massa específica global (g cm<sup>-3</sup>)</b>	1,27	1,08
<b>Massa específica de partículas (g cm<sup>-3</sup>)</b>	3,34	2,66
<b>Porosidade Total (cm<sup>3</sup> cm<sup>-3</sup>)</b>	0,618	0,593
<b>Microporosidade (cm<sup>3</sup> cm<sup>-3</sup>)</b>	0,382	0,278
<b>Macroporosidade (cm<sup>3</sup> cm<sup>-3</sup>)</b>	0,236	0,315
<b>Condutividade hidráulica em meio saturado (cm s<sup>-1</sup>)</b>	5,4E-02	4,04E-03
<b>Textura:</b>		
<b>Areia Grossa (%)</b>	22,0	29,3
<b>Areia Fina (%)</b>	13,5	3,8
<b>Silte (%)</b>	8,3	15,9
<b>Argila (%)</b>	56,2	51,0
<b>Composição química:</b>		
<b>pH em H<sub>2</sub>O</b>	4,92	6,2
<b>pH em KCl</b>	4,1	4,22
<b>P (mg dm<sup>-3</sup>)</b>	0	0
<b>K<sup>+</sup> (mg dm<sup>-3</sup>)</b>	31	7
<b>Ca<sup>+2</sup> (cmolc dm<sup>-3</sup>)</b>	0,64	2,59
<b>Mg<sup>+2</sup> (cmolc dm<sup>-3</sup>)</b>	0,12	0,06
<b>Al<sup>+3</sup> (cmolc dm<sup>-3</sup>)</b>	0,5	0
<b>H + Al (cmolc dm<sup>-3</sup>)</b>	3,6	1,8
<b>Mn (mg dm<sup>-3</sup>)</b>	160	5,54
<b>Zn (mg dm<sup>-3</sup>)</b>	3,25	0,27
<b>Fe Total (mg dm<sup>-3</sup>)</b>	186	5,54
<b>Cu (mg dm<sup>-3</sup>)</b>	0,38	0,30
<b>Nitrogenio Total (mg kg)</b>	555	458
<b>Soma Bases Trocáveis (cmolc dm<sup>-3</sup>)</b>	0,84	2,67
<b>CTC Efetiva (cmolc dm<sup>-3</sup>)</b>	1,34	2,67
<b>CTC a pH 7,0 (cmolc dm<sup>-3</sup>)</b>	4,44	4,47
<b>Índice de Saturação por Bases (%)</b>	18,9	59,7
<b>Índice de Saturação por Alumínio (%)</b>	37,3	0
<b>Mat. Orgânica (dag kg<sup>-1</sup>)</b>	0,26	0,78
<b>Fósforo Remanescente (mg L<sup>-1</sup>)</b>	14	2,5
<b>Carbono Orgânico (dag kg<sup>-1</sup>)</b>	0,15	0,45

Para a obtenção das características mineralógicas do solo, as amostras foram submetidas à técnica de difratometria de raios-X (DRX) utilizando-se um difratômetro multifuncional

Panalytical X'Pert Pro PW 3040/60, equipado com 1800 W, tubo de cobalto (CoK $\alpha$ ) de 60 kV e um detector X'Celerator. A faixa analisada foi de 4 a 50  $^{\circ}2\theta$  com passo de 0,05  $^{\circ}2\theta$  s $^{-1}$ , com um gerador de potencial de 40 kV e um gerador de corrente de 40 mA. Para identificar os minerais 2:1 presentes na fração argila, seguiu-se a metodologia descrita por Whittig e Allardice (1986). Os difratogramas estão apresentados na Figura 5.4.

Figura 5.4 - Análise mineralógica por difratometria de raios-X (DRX) dos solos LF (a) e LVA (b)



Legenda: Vm – Vermiculita; VHE – Vermiculita com Hidroxi entrecamada; Il – Ilita; Ct – Caulinita; Gb – Gibbssita; Gt – Goethita; Mi – Mica; Hm – Hematita.

Conforme pode ser verificado, no LF há dominância de minerais à base de ferro (hematita e goethita), enquanto no LVA dominam a caulinita e a gibssita.

### 5.1.3 Diesel e Biodiesel

Amostras de óleo diesel tipo A S500 (B0) e o Biodiesel constituído em 97% de óleo de soja (B100) foram fornecidas pelo Terminal Betim de distribuição de combustíveis Ipiranga Produtos de Petróleo S.A. Além do diesel puro (B0) e biodiesel puro (B100), misturas com biodiesel foram preparadas em laboratório nas proporções de 7% (B7), 10% (B10), 20% (B20) e 50% de biodiesel (B50) para utilização nos ensaios. As principais características dos combustíveis estão sumarizadas na Tabela 5.2 e os certificados de ensaio estão apresentados no Anexo II.

Tabela 5.2 - Características dos LNAPLs utilizados no presente estudo

<b>Diesel (B0)</b>		
<b>Característica:</b>	<b>Unidade</b>	<b>Resultado</b>
<b>Massa específica a 20 °C</b>	kg m <sup>-3</sup>	852
<b>Viscosidade cinemática a 40 °C</b>	mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	3,202
<b>Teor de água</b>	mg kg <sup>-1</sup>	68
<b>Condutividade elétrica</b>	μS m <sup>-1</sup>	110

<b>Biodiesel (B100)</b>		
<b>Característica:</b>	<b>Unidade</b>	<b>Resultado</b>
<b>Massa específica a 20 °C</b>	kg m <sup>-3</sup>	881,3
<b>Viscosidade cinemática a 40 °C</b>	mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	4,292
<b>Teor de água</b>	mg kg <sup>-1</sup>	146
<b>Glicerol Total</b>	% massa	0,204
<b>Teor de Éster</b>	% massa	97,9

## 5.2 Metodologia de análise

### 5.2.1 Potencial Hidrogeniônico - pH

O pH foi medido utilizando-se de um eletrodo combinado de vidro, conforme indicado pelo *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

### 5.2.2 Potencial Redox - Eh

O potencial redox (Eh) foi medido utilizando-se de voltímetro *Sanxin SX630*, equipado com eletrodo Ag/AgCl, e os valores obtidos foram corrigidos conforme indicado por Jardim (2014).

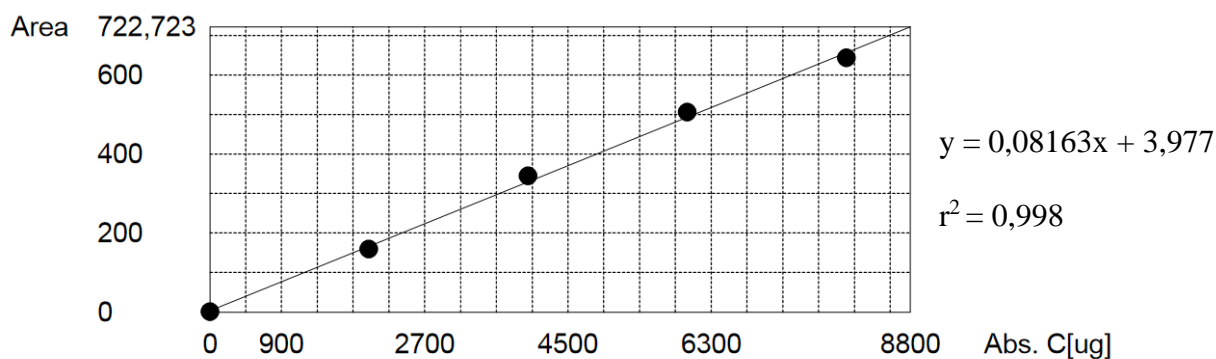
### 5.2.3 Carbono Orgânico Dissolvido – COD

O analisador de carbono orgânico total foi utilizado para as análises de carbono orgânico dissolvido (COD) em água, a partir do método de combustão com infravermelho (APHA, 2005). O modelo do equipamento utilizado foi o *Total Organic Carbon Analyser- TOC-V-CPN* - da marca *Shimadzu*, com amostrador automático.

### 5.2.4 Carbono Total em sólidos – COT

Para determinar o carbono orgânico total (COT) presente nos solos contaminados utilizados neste estudo, utilizou-se um analisador de COT (5000A, *Shimadzu*, Japão) com um módulo de amostra sólido. O analisador foi ajustado a 900 °C, uma temperatura à qual toda a matéria orgânica foi oxidada e medida. Antes da análise da amostra, o instrumento foi calibrado a partir de uma curva de calibração obtida com padrão de biftalato de potássio, sendo esta apresentada na Figura 5.5 e as informações apresentadas no Anexo III.

Figura 5.5 - Curva de calibração do padrão de biftalato para análises de COT em meio sólido.



### 5.2.5 Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas – CG-MS

As análises de *BTEX* foram realizadas em cromatógrafo gasoso - GC (*Agilent Technologies 7890 A*) acoplado à espectrometria de massas - MS (*Agilent Technologies 5975 C inert MDS*, equipado com *Triple-Axis Detector*) e as análises foram realizadas no Laboratório de Cromatografia do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG).

Para a quantificação de *BTEX*, foi utilizado o modo de aquisição, por meio da técnica de monitoramento dos íons selecionados (do inglês, *Selected Ion Monitoring – SIM*). As amostras de *BTEX* foram analisadas com diluição em metanol 2000 mg L<sup>-1</sup> (Specsol) na proporção de 1:5 solução:metanol. As condições operacionais do método para identificação de *BTEX* pela técnica *SIM* estão descritas na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Condições operacionais utilizadas na GC-MS para determinação das concentrações de *BTEX*.

<b>Parâmetro</b>	<b>Condições operacionais</b>
<b>Modo de injeção</b>	Split 20:1
<b>Volume de injeção</b>	1 µL
<b>Temperatura do injetor</b>	180 °C
<b>Temperatura inicial</b>	40 °C
<b>Temperatura da linha de transferência</b>	280 °C
<b>Gás de arraste</b>	Hélio
<b>Coluna</b>	HP-5MS (5% fenilmetilsiloxano)
<b>Comprimento da coluna</b>	30 m
<b>Diâmetro da coluna</b>	250 µm
<b>Espessura do filme</b>	0,25 µm
<b>Modo de aquisição de íons</b>	Varredura de Massa /Sim (Massas: 78.00; 91.00; 106.00)

### **5.3 Experimentos realizados**

#### **5.3.1 Etapa 1: Determinação da solubilidade das misturas em água**

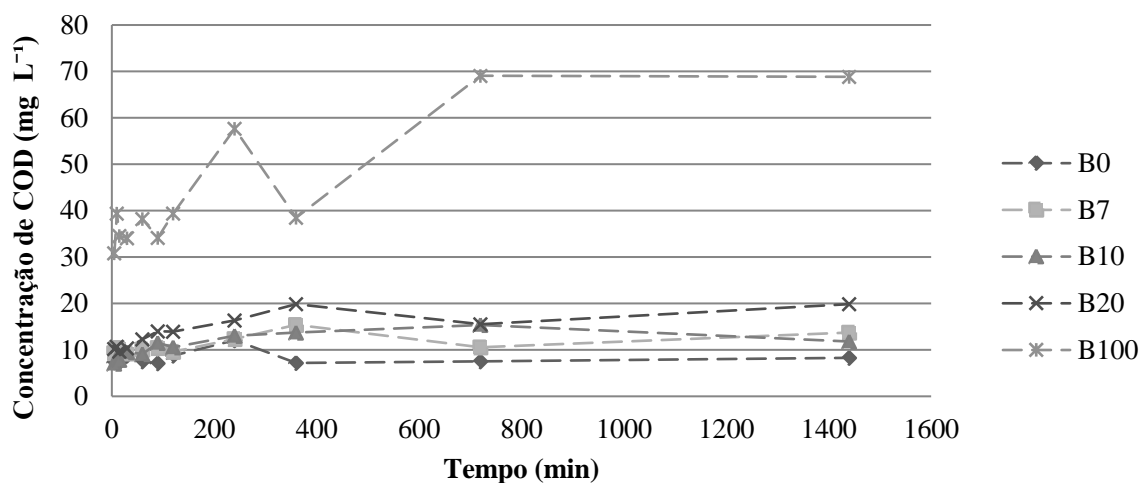
Para avaliar o efeito de diversas proporções de biodiesel no diesel, no que se refere à solubilidade de seus constituintes em água subterrânea, foram produzidos diferentes cenários de contaminação. Para a determinação da solubilidade dessas misturas em água, foi utilizada a metodologia adaptada de Mitre, Leão e Alvarenga (2012) que consistiu na agitação das diferentes misturas em água deionizada, formando uma fração solúvel em água (FSA), com

intuito de verificar as concentrações dos diferentes constituintes das misturas em solução aquosa.

Para avaliar o efeito das diversas proporções de biodiesel na mistura com o diesel e das distintas relações volumétricas combustível:água, em relação às concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD) em água, amostras de combustíveis B0, B7, B10, B20, B50 e B100 foram introduzidas em frascos de vidro Pyrex de 250 mL vedados. Posteriormente, foi adicionada água deionizada nos frascos até se obter relações volumétricas de 1:50, 1:10, 1:5 e 1:1 (óleo:água deionizada). Os frascos foram tapados com tampas de polietileno e as soluções foram mantidas sob agitação por uma incubadora de bancada estilo *shaker*, por 24 h (tempo determinado a partir de ensaios de equilíbrio), sob uma velocidade de agitação de 250 rpm e temperatura constante de  $25\pm 1$  °C. Após o equilíbrio, as amostras foram dispostas lentamente em funis de separação para a total separação entre as fases não miscíveis e, assim, as amostras de FSA foram coletadas e, então, submetidas à análise para quantificação da concentração de COD.

O tempo de equilíbrio entre as fases foi determinado a partir da agitação das fases, considerando-se uma razão 1:10 (óleo:água), a 25 °C, até o equilíbrio entre as fases ser alcançado, avaliado considerando-se a concentração de COD na fase aquosa. O tempo demandado para que se alcançasse o equilíbrio entre as fases, de acordo com os resultados de COD, foi entre 12 e 24 h, de acordo com o que está apresentado na Figura 5.6 e, com isso, foi adotado o tempo de equilíbrio de 24 h.

Figura 5.6 - Determinação do tempo de equilíbrio das concentrações de COD na fração solúvel em água.

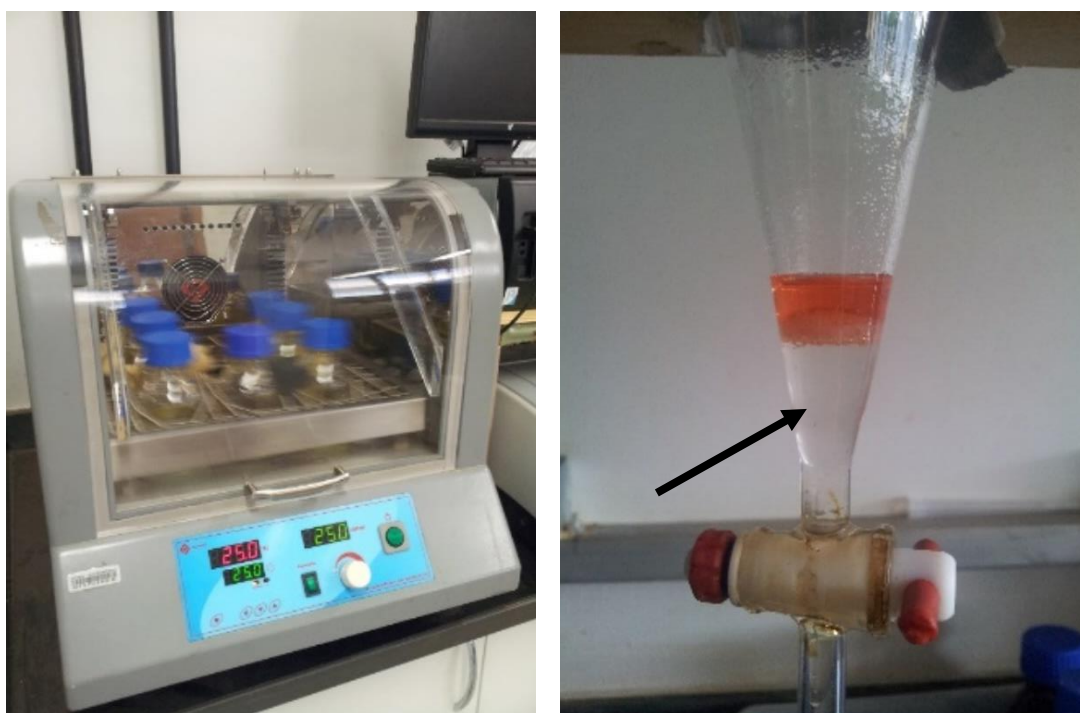


Para avaliação do efeito da proporção de biodiesel no diesel, no que se refere à concentração de compostos *BTEX* na FSA, alíquotas de diesel (B0) e de biodiesel (B100) foram adicionadas no frasco de vidro Pyrex contendo água deionizada. Os volumes de biodiesel foram obtidos para se obter as mesmas misturas de combustíveis anteriores, considerando-se a relação volumétrica óleo:água deionizada de 1:10 em todas as amostras (Tabela 5.4). Posteriormente, as amostras foram submetidas às mesmas condições de equilíbrio da fração solúvel em água, descritas para a análise de quantificação de COD e, após a separação das fases, a partir de funis de separação (Figura 5.7), a fase dissolvida foi submetida à cromatografia gasosa acoplada à Espectrometria de Massas – GC-MS. A análise de FSA de cada mistura foi realizada em triplicata e a composição de cada mistura encontra-se apresentada na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Composição das misturas com água deionizada, diesel e biodiesel para a obtenção da pré-estabelecida fração solúvel em água (FSA) de *BTEX*.

	<b>Biodiesel (%)</b>	<b>Diesel (%)</b>	<b>Volume de B0 (mL)</b>	<b>Volume de B100 (mL)</b>	<b>Volume de combustível (mL)</b>	<b>Volume de água (mL)</b>
<b>B0</b>	0	100	3	0	3	29,03
<b>B7</b>	7	93	3	0,23	3,23	29,03
<b>B10</b>	10	90	3	0,33	3,33	29,03
<b>B20</b>	20	80	3	0,75	3,75	29,03
<b>B50</b>	50	50	3	3	6	29,03
<b>B100</b>	100	0	0	3	3	29,03

Figura 5.7 - Processo de agitação e coleta das frações solúveis em água (FSA) a serem analisadas em termos de de COD e *BTEX*



### **5.3.2 Etapa 2: Obtenção da capacidade de retenção do diesel e biodiesel e estudo da movimentação da fase livre no material do solo**

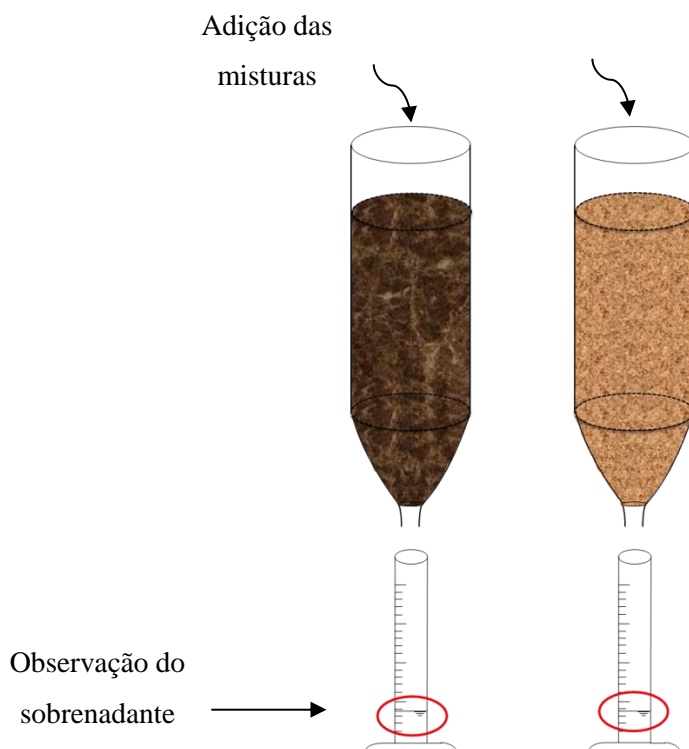
O ensaio de retenção das misturas de *LNAPLs* foi idealizado e realizado para possibilitar a quantificação aproximada da capacidade volumétrica de retenção das misturas de diesel/biodiesel de um determinado volume de solo, com diferentes graus de saturação com água. Com esse ensaio, buscou-se avaliar a contribuição de diferentes fatores, dentre eles a influência da água presente no meio poroso e a atuação das tensões superficiais associadas ao comportamento de não miscibilidade do óleo na água, no meio poroso.

Para isso, foram preparadas as colunas de solo em tubos de Politereftalato de etileno (PET), de volume de 200 cm<sup>3</sup>, dispostas sob uma tela plástica e um tecido do tipo “perfex” com o objetivo de evitar a perda de solo das colunas. A parede dos tubos foi revestida com cola e cobertas com areia, a fim de reduzir o escoamento preferencial junto à parede das colunas de solo. O preenchimento das colunas foi feito por etapas, utilizando-se um funil e realizando, a cada parcela de solo inserida, a compactação desse solo para a melhor homogeneização e similaridade das colunas de solo.

Após a montagem, as colunas receberam diferentes volumes de água pela sua parte superior, cujo objetivo foi o de se obterem graus de saturação (S) prévios (porcentual do espaço poroso ocupado) de, aproximadamente, 14, 28, 42, 56 e 70%, enquanto que outras colunas não receberam a adição de água destilada (grau de saturação do meio poroso considerado como 0%). Esses volumes de água foram determinados a partir do conhecimento do volume de poros (VP) de cada coluna de TFSA e da capacidade de campo do meio poroso.

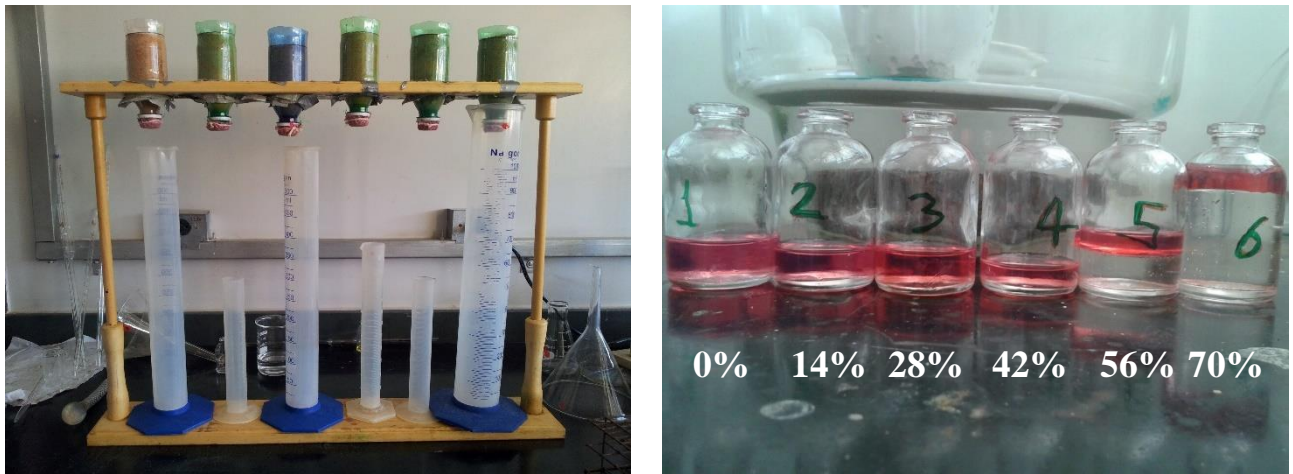
A partir disso, a quantificação da capacidade de retenção das misturas de combustíveis B0, B7, B10, B20 e B100 no meio poroso foi obtida a partir da percolação dos diferentes combustíveis pelas colunas de solo. As colunas previamente saturadas com água receberam a adição de alíquotas de combustíveis, aplicadas com o auxílio de uma pipeta, no topo das colunas de solo, por etapas, cada uma equivalente a 7% do volume de poros (VP) da amostra de solo, conforme esquematizado na Figura 5.8.

Figura 5.8 - Desenho esquemático do equipamento utilizado para obtenção da saturação residual e capacidade de retenção do diesel, biodiesel e suas misturas em amostras de solo.



Essa operação continuou até que, após decorrido um período de repouso de 10 minutos de cada aplicação, passou-se a observar o início da drenagem de combustível da coluna de solo. Esse início de drenagem ficou evidenciado pela formação de uma película de fase livre em provetas utilizadas para a coleta do efluente drenado. Após a formação de uma fase livre e fim da aplicação dos combustíveis, esperou-se que o escoamento dos fluidos cessasse e, posteriormente, foram medidos as massas e os volumes drenados de água/solução/fase livre das misturas de combustíveis (Figura 5.9).

Figura 5.9 - Processo de escoamento e coleta dos fluidos drenados pelas colunas de solo sob distintos graus de saturação (S)



O volume de combustível retido no solo foi obtido por meio da subtração do volume de combustível aplicado nas amostras de solo até o ponto que se iniciou a drenagem da sua fase livre e o volume de combustível drenado.

Com isso, pode-se obter o volume de poros que foi ocupado/retido pelas fases *LNAPL* pelos poros, em cada coluna de solo. Esse volume ocupado pelo *LNAPL* foi denominado de fração de saturação residual de óleo, ou seja, a saturação (quantidade) de óleo que permanece nos poros após seu deslocamento que permanece imobilizado pelas forças capilares. Essa saturação residual foi obtida pela divisão do volume de combustível aplicado, subtraído daquele que foi drenado, dividido pelo volume de poros (VP) total de cada coluna, conforme apresentado na Equação 10.

$$S_R = \frac{(V_a - V_d)}{VP} \cdot 100 \quad \text{Equação 10}$$

Em que,  $S_R$  = é a fração de saturação residual do meio poroso com o *LNAPL* (%),  $V_a$  = volume de *LNAPL* aplicado na coluna de solo,  $V_d$  = volume de *LNAPL* drenado da coluna de solo e VP = volume de poros na coluna de solo.

Com isso, podem ser obtidos os valores da capacidade de retenção para descrever a saturação residual da fase não molhante na zona vadosa, em termos de *LNAPL* por unidade de volume de solo. Assim, de acordo com Zytner *et al.* (1993), a capacidade de retenção (RC) pode ser definida como:

$$CR = S_{res} \cdot \eta \cdot \frac{\rho_{LNAPL}}{\rho_{solo}} \quad \text{Equação 11}$$

Em que, CR = capacidade de retenção (massa de *LNAPL*/massa de solo, em g g<sup>-1</sup>);  $\eta$  = porosidade total do solo (adimensional);  $\rho_{LNAPL}$  = massa específica do *LNAPL* e  $\rho_{solo}$  = massa específica do solo.

Para descrever a movimentação da fase livre do *LNAPL* no meio poroso, foi conduzido experimento semelhante ao efetuado por Wang e Shao (2009). Este consistiu em aplicar em permeâmetro sob carga constante para simular um derramamento contínuo de diesel (B0) e biodiesel (B100), conforme descrito na etapa 2 e mostrado na Figura 5.10, utilizando-se, entretanto, colunas de solo com diferentes graus de saturação (S) com água (0%, 20%, 40%), também determinados a partir do volume de poros em cada coluna de solo.

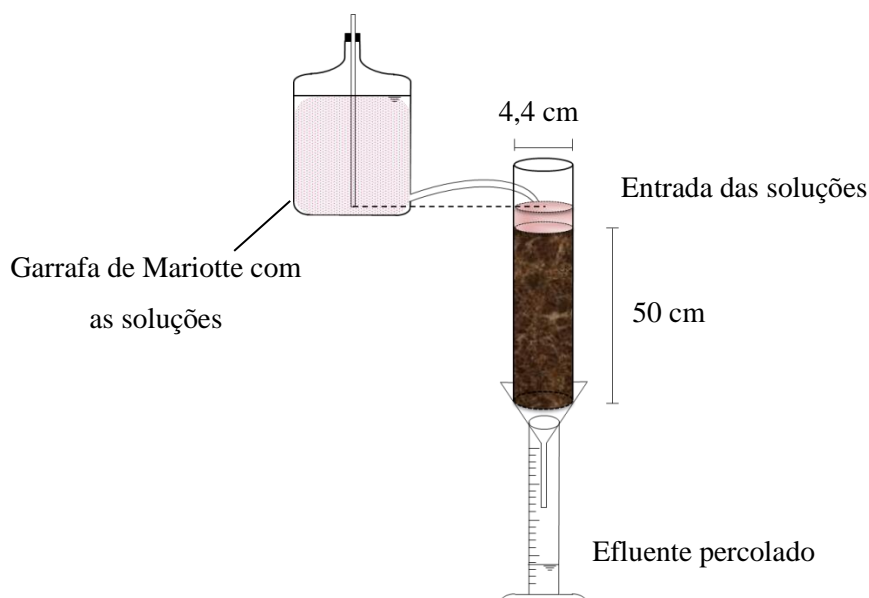
As colunas de solo foram preparadas em tubos de acrílico de 50 cm de altura e 4,4 cm de diâmetro, dispostas sob uma tela plástica e um disco de poliuretano, de espessura milimétrica, na base. O preenchimento das colunas de 50 cm foi feito por etapas, a partir do uso de um funil, realizando a compactação deste solo sob pressão sobre a camada justaposta a cada parcela de solo inserida, buscando a melhor homogeneização e similaridade das colunas de solo. Para a saturação prévia das colunas, o solo foi removido da coluna e disposto em uma bandeja, para adequação aos graus de saturação esperados e para que a coluna de solo possa ser remontada. O comprimento relativamente grande das colunas (50 cm) se deve ao fato de que, segundo Wang e Shao (2009), o tamanho dos corpos de prova influenciam diretamente no ensaio de infiltração/percolação, obtendo-se colunas de solo de maior heterogeneidade e representatividade.

Após a montagem das colunas de acrílico, preenchidas de solo e utilizando-se garrafa de Mariotte para alimentação e saturação prévia do material nela contido, a aplicação de diesel

(B0) e biodiesel (B100) foi efetuada no topo das colunas. O escoamento do *LNAPL* foi iniciado rapidamente, de modo a estabelecer uma carga hidráulica constante de aproximadamente 3 cm.

A observação da infiltração/percolação do diesel e biodiesel na coluna de solo foi realizada a partir da marcação na coluna de acrílico da profundidade da frente de avanço da fase livre (o acrílico possibilita o acompanhamento da movimentação da frente de avanço devido à sua transparência) com intuito de monitorá-la ao longo do tempo nas quatro posições no perímetro externo da seção da coluna. A profundidade média em cada núcleo de molhamento foi determinada pela média das quatro medições.

Figura 5.10 - Desenho esquemático dos ensaios de infiltração/percolação de diesel e biodiesel sob colunas de solo.



Após o início do escoamento, por meio de uma proveta, posicionado na saída da coluna, mediu-se o volume efluente de *LNAPL*, monitorando-o a cada intervalo de tempo. Com isso, a partir do avanço do diesel e biodiesel dirigida à proveta, foi possível a obtenção de informações relativas ao volume acumulado, com as quais se puderam calcular a velocidade de escoamento e a condutividade dos combustíveis no meio poroso.

O mesmo procedimento também foi realizado, porém sendo as colunas de solo previamente preenchidas com água até a obtenção da capacidade de campo, o que foi alcançado a partir da

aplicação de água pelo topo das colunas até ocorrer a estabilização no seu escoamento na coluna de solo. Após obtida essa estabilização no escoamento, o grau de saturação foi estimado a partir da razão entre o volume de água retido no meio poroso da coluna de solo e o volume de poros na coluna de solo, e, então, o mesmo procedimento de infiltração/percolação foi realizado. A observação da infiltração/percolação não pode ser acompanhada, considerando-se que não era possível observá-la visualmente, no entanto, os volumes percolados ao longo do tempo puderam fornecer os dados da velocidade de escoamento dos fluidos.

Torna-se importante ressaltar que não foram realizados ensaios com a infiltração/percolação de água em amostras de solo parcialmente saturadas com diesel, pelo fato de que, neste sistema bifásico, a água é o fluido molhante e, sendo assim, ela deslocaria grande volume de diesel retido nos poros do solo durante o procedimento de saturação prévia da coluna de solo, sendo impossível se manterem constantes os graus de saturação em relação ao fluido não molhante.

### **5.3.3 Etapa 3: Quantificação das formas de retenção de combustíveis ao material sólido do meio poroso**

Na tentativa de se obter a diferenciação quantitativa entre as forças de retenção (absorção e adsorção) ao material sólido do solo, foi concebido e utilizado um método baseado no equilíbrio em lote, muito utilizado para determinação da adsorção de solutos em material sólido (USEPA, 1992). Esse método tradicionalmente possibilita que se obtenha a relação entre a concentração de soluto na solução de equilíbrio e a adsorvida ao material sólido do meio poroso. Considerando-se que se trata de uma avaliação das formas de retenção dos combustíveis não miscíveis (*LNAPL*) e não de contaminantes presentes na forma de fração solúvel em água, ao invés de ser quantificada a concentração em solução, a análise é feita diretamente nas amostras de solo. Além disso, a metodologia da USEPA (1992) avalia a adsorção dos contaminantes sempre na condição de saturação do solo. A avaliação em questão buscou avaliar, além da quantificação das diferentes formas de retenção nos poros, a condição de saturação que esse solo se encontrava anteriormente à sua interação com o *LNAPL*.

Para isso, com o objetivo de determinar a capacidade de sorção do diesel e biodiesel na forma *LNAPL*, em tubos de centrifugação tipo Falcon de 50 mL, foram colocadas amostras de 10 g de

TFSA. Posteriormente, nas amostras de TFSA foi adicionada água deionizada, referenciando-se ao volume de poros, suficiente para se obterem graus de saturação do meio poroso próximos de 0% (sem adição de água deionizada), 20, 40, 60, 80 e 100%. Essas amostras foram levemente agitadas, para sua homogeneização, sendo, posteriormente, adicionadas alíquotas de 20 mL dos combustíveis B0 e B100.

As amostras do solo contendo diferentes proporções de água com os combustíveis foram, então, submetidas à agitação horizontal, por 8 h, em incubadora de bancada, a fim de se obter a condição de equilíbrio entre as fases líquida e sólida (tempo definido por ensaios anteriores), sob temperatura constante de  $25 \pm 1$  °C. Após o período de agitação, a fase livre, composta por *LNAPL* e água, foi removida dos tubos de centrifugação e, posteriormente, a amostra de solo também removida e exposta para secagem ao ar. Para a determinação da capacidade de sorção de combustível à fase sólida, a massa de solo retirada de cada tubo de centrifugação foi coletada e submetida à análise de carbono orgânico total (COT), utilizando-se um analisador de COT, equipado com um módulo para análises de amostras sólidas (Figura 5.11). Para a quantificação da capacidade de sorção desse hidrocarboneto no meio poroso, em termos de carbono orgânico (CO), considerando que todo o carbono contido no *LNAPL* é orgânico, utilizou-se a seguinte equação:

$$S = (CTa - CTs) \cdot 1000 \quad \text{Equação 12}$$

Em que: S é a massa de carbono orgânico de *LNAPL* por unidade de massa de solo ( $\text{g kg}^{-1}$ ), CTa é a massa de carbono total no solo ( $\text{g kg}^{-1}$ ) após a mistura do *LNAPL* e CTs é a massa de carbono total naturalmente presente no material ( $\text{g kg}^{-1}$ ).

Para quantificação da massa de combustível adsorvida, amostras idênticas foram submetidas à centrifugação, a 6.500 rpm, por 15 minutos, e posteriormente alterada para 7.830 rpm (velocidade máxima de centrifugação proporcionada pelo equipamento) por 20 min de centrifugação. Este procedimento teve como objetivo remover a massa de combustível que se encontrava retida por forças capilares (fase absorvida) ao material de solo. Após a centrifugação, removeu-se, rapidamente, a fase livre e a água excedente dos poros e,

posteriormente, a amostra de solo. As amostras de solo foram, então, submetidas à mesma análise de quantificação de COT, utilizando-se a mesma equação citada anteriormente. Com a provável diferença entre a concentração de CO sorvido e a concentração de CO adsorvida ao solo, buscou-se a estimativa da quantidade de *LNAPL* absorvida em cada amostra de solo (Figura 5.12), estimativa feita a partir do balanço de massa de carbono orgânico.

Figura 5.11 – Equipamentos utilizados para mistura do *LNAPL* na amostra de solo por agitação (a) e sua posterior separação, por centrifugação (b)



(a)



(b)

Figura 5.12 - Detalhe das amostras de solo após a mistura, por agitação (a) com o *LNAPL* e após sua centrifugação (b)



(a)



(b)

A partir dos dados obtidos, pôde-se avaliar se a metodologia concebida e utilizada para quantificação das duas principais formas de retenção dos compostos orgânicos na forma de *LNAPL* no meio poroso é adequada e verificar a influência da presença de água na capacidade de sorção dos dois solos estudados.

#### **5.3.4 Etapa 4: Determinação do fator de retardamento de constituintes de diesel-biodiesel nos solos**

Para estudo da capacidade absorptiva dos contaminantes solubilizados em água (fração solúvel) no meio poroso, em um sistema dinâmico, foi utilizado o ensaio em colunas de efluentes. O ensaio consistiu em fazer percolar, sob carga constante, em permeâmetro, soluções preparadas de diesel B10 com água deionizada, em colunas preenchidas com TFSA dos solos estudados.

As colunas de solo foram preparadas em tubos de PVC (7,5 cm de diâmetro interno), equipados com uma tela plástica e um disco de poliuretano, de espessura milimétrica, posicionados na base das colunas, com o intuito de impedir a perda de solo das mesmas. Os tubos foram

preenchidos com uma massa de solo capaz de preencher a coluna com solo até uma altura em torno de 20 cm, similar ao esquema da Figura 5.10. A fim de melhor homogeneizar o material de solo na coluna e minimizar o efeito da formação de canais preferenciais junto às paredes do tubo, o preenchimento foi feito por etapas. Tomou-se o cuidado de obter a melhor homogeneização possível, por meio da adição de material com auxílio de um funil, com a aplicação por movimentos circulares do mesmo. Além disso, a cada nova adição de solo, foi realizada sua compactação do solo da periferia das camadas. No topo da coluna de solo foi disposto um disco de lã de vidro, semelhante ao usado na base, necessário para evitar o turbilhonamento da solução e selamento da superfície do mesmo.

As colunas foram previamente saturadas, por capilaridade a partir de suas bases, com água deionizada, por, no mínimo, uma noite, com o intuito de se expulsar o ar retido nos poros. Posteriormente, as colunas foram transportadas para adaptação ao sistema de percolação de solutos. O sistema de percolação foi composto por um conjunto de alimentação automática (frascos de Mariotte), estrutura de acondicionamento das colunas e recipientes de coleta dos efluentes.

Após montado o sistema, todas as colunas foram interligadas ao mecanismo de alimentação, recebendo, primeiramente, água deionizada, situação que permaneceu até que o escoamento de água, em cada unidade experimental, atingisse o regime permanente, como consequência da saturação do meio. Atingida essa condição, cessou-se a alimentação das colunas e esperou-se que a lâmina de água deionizada infiltrasse completamente no solo (neste momento considerou-se que o volume de água contido no solo é próximo ao da porosidade total do mesmo), para que, instantaneamente, fosse iniciada a alimentação de solução contaminante sobre as colunas de solo.

A solução contaminante aplicada nas colunas foi preparada a partir de agitação, realizada duas vezes ao dia, por três dias consecutivos, de diesel B10 na proporção 1:10 com água deionizada. A solução inicial aplicada nas colunas de LF e LVA, que foram mantidas saturadas, durante todo o período do ensaio, com pressão hidrostática aproximada de 3,0 cm (Figura 5.13) tinha concentração inicial de 7,2 mg L<sup>-1</sup> de COD no LF e 11,7 mg L<sup>-1</sup> de COD no LVA.

Após o início da aplicação da solução de B10 em água, todo o volume percolado foi medido e amostras do efluente foram coletadas, periodicamente, em frascos do tipo DBO, de forma a se obter um acompanhamento na variação no volume do efluente e na concentração de COD, até a obtenção de um número de 20 volume de poros no ensaio com a coluna de LF e 8 volume de poros no da coluna de LVA, tendo sido medidos, também, as variáveis de pH e potencial redox (medido utilizando-se eletrodo Ag/AgCl).

Figura 5.13 – Procedimentos de medição do volume e coleta de amostras no ensaios de coluna para determinação do fator de retardamento de COD do LF e LVA.



Os valores das concentrações médias das alíquotas foram relacionados ao do volume total de efluente drenado até então. De posse dos dados de concentração relativa  $C/C_0$  (relação entre a concentração do contaminante na alíquota e a concentração na solução contaminante) e do volume de poros correspondente, os dados foram plotados, gerando-se a curva de concentração de COD total no efluente e, com isso, pelo processo gráfico, obtendo-se o fator de retardamento ( $C/C_0$ ) dos compostos solubilizados.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Características do solo

O Latossolo Ferrífero (LF) utilizado no presente estudo apresenta cor vermelho intenso, devido ao alto teor de oxihidróxidos de ferro que detém, além de acentuada drenagem de água no sistema, conferindo condições oxidantes plenas. Comparado com valores estabelecidos pela CFSEMG (1999), tanto a CTC efetiva ( $1,34 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ) como a CTC total ( $4,44 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ) são consideradas baixas, característica que, de acordo com Ker (1998), pode ser devido à sua constituição oxídica. A textura do solo é majoritariamente argilosa, com teores baixos de silte, comumente encontrados em latossolos e com teores relativamente altos de areia, o que lhe confere a classificação de argilo-arenoso. Além disso, possui elevada porosidade que, de acordo com Cardoso (1995) e Duarte *et al.* (2000) está associada à abundância de oxihidróxidos de ferro e alumínio e argilominerais de alta capacidade na agregação de partículas primárias do solo, confirmados pelos valores de concentração de ferro total e alumínio e pela análise de difratometria de raios-X (DRX).

O Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) apresenta cor mais alaranjada, que reflete o amplo predomínio de goethita em relação à hematita, conforme pode ser confirmado a partir das análises de DRX. Apresenta valores de CTC efetiva ( $2,67 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ) e CTC total ( $4,47 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ) também considerados baixos, porém superiores aos apresentados pelo LF. No que se refere à textura, trata-se de um solo argiloso, com relativamente alto o teor de areia, de acordo com os valores obtidos por Ferreira, Fernandes e Curi (1999).

Observa-se também que, tanto o LF como o LVA, apesar dos altos índices de argila que os compõem, apresentam elevada condutividade (coeficiente de permeabilidade). Isso corrobora Ferreira, Fernandes e Curi (1999) que propuseram que, em Latossolos, torna-se razoável admitir que, quanto mais argiloso for, maior será seu coeficiente de permeabilidade, em decorrência da estrutura granular muito pequena e muito bem expressa. Essa regra apenas não se aplica aos Latossolos Amarelos, em razão da sua coesão e da grande variabilidade de seu material de origem. Além disso, os autores afirmam que a estrutura e os macroporos dos latossolos correlaciona-se com a mineralogia e com o teor de argila, influenciando diretamente na condutividade hidráulica. Isso confirma os valores obtidos no presente trabalho, sendo o LF

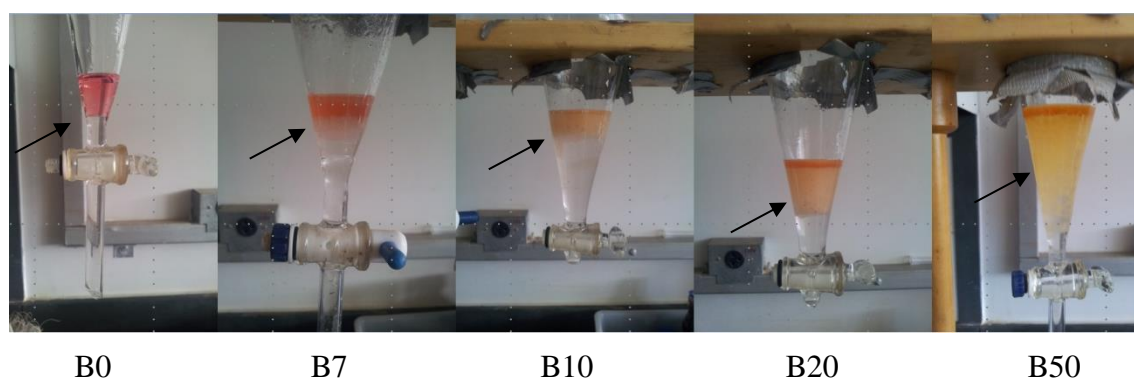
bem mais condutivo que o LVA e com distribuição de tamanho dos poros muito próxima às encontradas por Ferreira, Fernandes e Curi (1999).

As amostras dos solos apresentam baixos teores de nutrientes N, P e K, além de baixos teores de matéria orgânica que dão indicativos da baixa fertilidade desses solos para cultivos agrícolas.

## **6.2 Determinação da solubilidade em água do carbono orgânico dissolvido (COD) das misturas**

A agitação das misturas combustível/água por 24 h levou à formação de fases emulsificantes, conforme pode ser visualizado na Figura 6.1, que mostra a interação das fases aquosa e diesel para soluções contendo diferentes proporções de biodiesel na mistura diesel-biodiesel.

Figura 6.1 - Coleta das amostras da fração solúvel em água e a formação de emulsificantes com o aumento nas proporções de biodiesel na mistura.

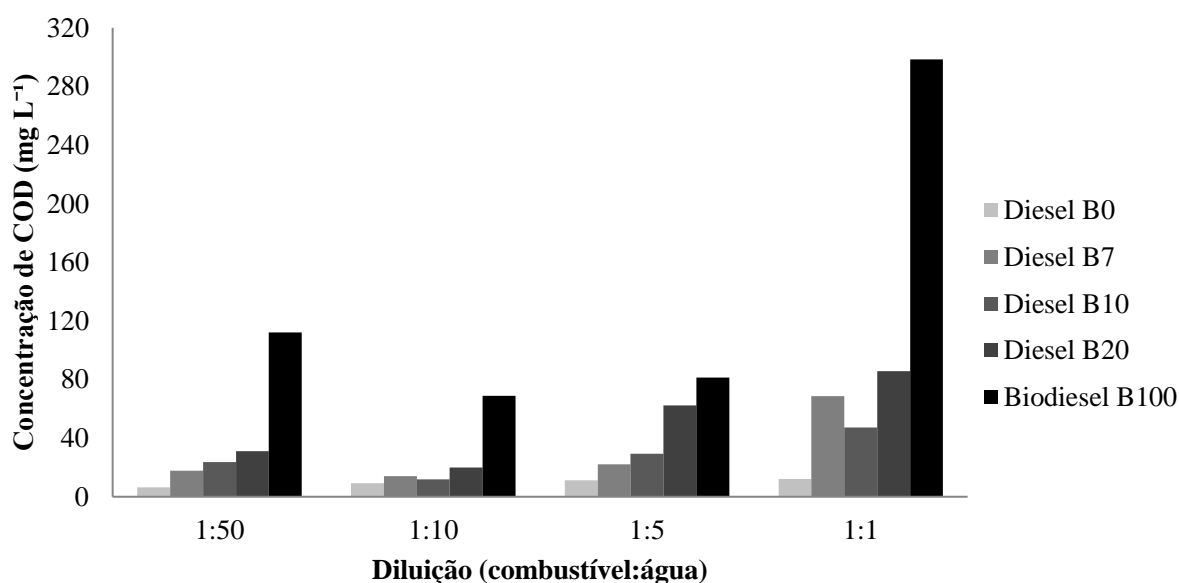


Conforme pode ser observado na Figura 6.1, quanto maior a proporção de biodiesel na mistura, maior é a formação de fase emulsificada, branca e opaca, entre a água e óleo, o que pode ter implicações na dissolução e no transporte dos contaminantes para a água (IRVINE; MANN; SHORT, 1999; LESSARD; DEMARCO, 2000). Demello *et al.* (2007) realizaram um experimento similar a partir da agitação do diesel com diferentes teores de biodiesel e observaram que a agitação física produziu dispersões temporárias (emulsão), sendo essa emulsão muito mais acentuada na fase aquosa agitada com as misturas B20, B50, B70 e B100.

Esse aumento na dispersão de gotículas, em decorrência da presença de biodiesel, forma uma fase aquosa branca opaca e leitosa, ocasionada pela diminuição na tensão superficial entre as fases, o mesmo observado na Figura 6.1. Com isso, a presença dos ésteres do biodiesel pode aumentar as taxas de dissolução de hidrocarbonetos de petróleo na coluna de água, devido ao aumento na razão área/volume de pequenas gotículas de óleo (DEMELLO *et al.*, 2007; LESSARD; DEMARCO, 2000).

Para verificar os efeitos da agitação entre as fases *LNAPL*/água, as frações aquosas dessas misturas foram analisadas em relação à concentração de COD e *BTEX*. Os resultados da concentração de COD na fração solúvel sob as distintas diluições em água estão apresentados na Figura 6.2.

Figura 6.2 - Concentração de COD em solução aquosa proveniente da diluição de diferentes misturas diesel-biodiesel com água.

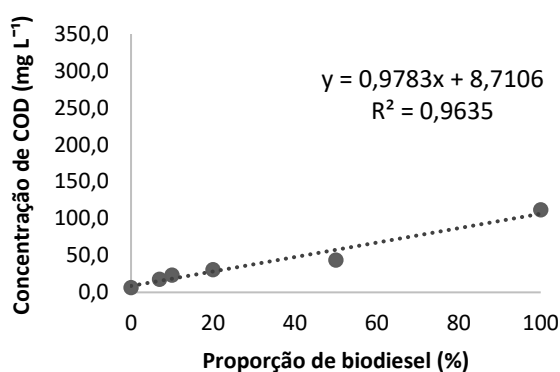


Os resultados de concentração de COD de óleo diesel (B0) e biodiesel (B100) na fração aquosa, sob diferentes diluições, mostram valores entre 6,5 e 12,1 mg L<sup>-1</sup> e 81,3 e 298,4 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. As concentrações de COD encontradas na fração aquosa estão de acordo com os valores reportados por Yassine *et al.* (2012a), em diluições na proporção 1:10 de diesel em água, e por Hollebone *et al.* (2008) e Mitre; Leão e Alvarenga (2012), em diluições na proporção

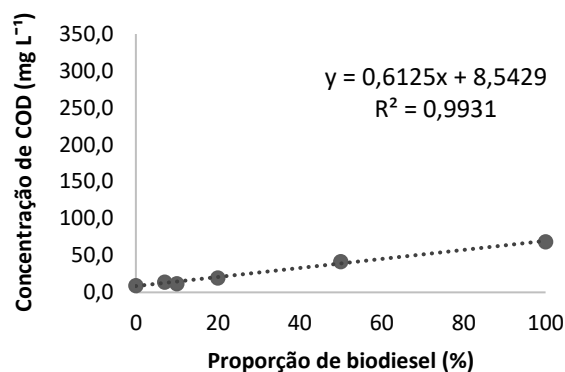
entre 1:10 e 1:100 de biodiesel em água. Percebe-se que os valores de FSA do diesel estão baixos, quando comparados às diluições do biodiesel com água, valores próximos aos obtidos por Malk *et al.* (2014). Em relação aos valores de FSA do biodiesel na proporção 1:1 (óleo:água), as concentrações encontradas ficaram acima das reportadas por Yassine *et al.*, (2012b, 2013), que encontraram concentração de COD de 95 mg L<sup>-1</sup>.

Em relação às misturas avaliadas dos combustíveis, verificou-se que as concentrações de COD na fração solúvel obtido após a agitação de água com B7, B10 e B20 ficaram entre 14,1 e 68,7 mg L<sup>-1</sup>, 11,8 e 47,2 mg L<sup>-1</sup> e 19,9 e 85,7 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente, e estão próximos aos valores reportados por Hollebone *et al.* (2008) e Yassine *et al.* (2012a). Ajustes lineares dos dados de concentração foram obtidos e apresentados no gráfico da Figura 6.3 e sugerem forte linearidade na relação entre o aumento na proporção de biodiesel na mistura e o aumento na concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) na fração solúvel dessa mistura com água, em todas as diluições avaliadas, confirmando parte da primeira hipótese. A adequação do ajuste linear ficou evidente por terem sido obtidos altos coeficientes de determinação para esse modelo matemático, conforme mostrado na Figura 6.3.

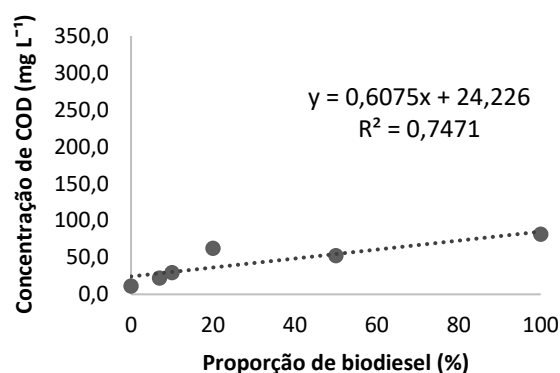
Figura 6.3. Curvas de COD na fase aquosa em relação à proporção de biodiesel nas diluições estudadas.



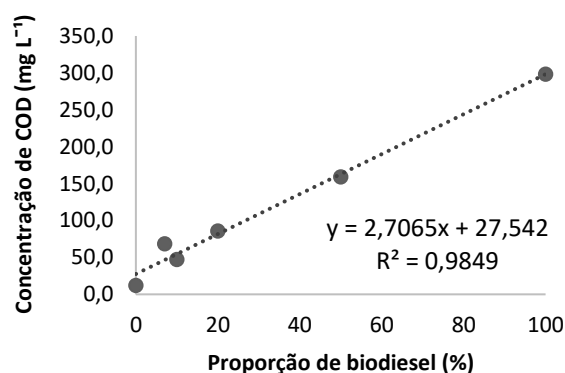
(a) Diluição 1:50



(b) Diluição 1:10



(c) Diluição 1:5



(d) Diluição 1:1

Esse aumento nas concentrações de COD na fração solúvel com o aumento nas proporções de biodiesel pode estar associado ao fato do biodiesel apresentar uma polaridade mais elevada e, portanto, maior afinidade em se ligar com a água (MITRE; LEÃO; ALVARENGA, 2012), e consequente redução da tensão interfacial. Isso é devido à presença de moléculas do grupo éster de ácido carboxílico presentes no biodiesel, que são ligeiramente mais solúveis em água, quando em comparação com as moléculas presentes no diesel (compostos n-alcanos, cicloalcanos e aromáticos), além da menor tensão superficial entre as fases, em que uma maior concentração dos ésteres metílicos dissolvem-se em FSA.

Com relação à influência das diluições avaliadas das misturas diesel-biodiesel, percebe-se, no geral, que não existe perceptível tendência de alteração na concentração de COD em solução

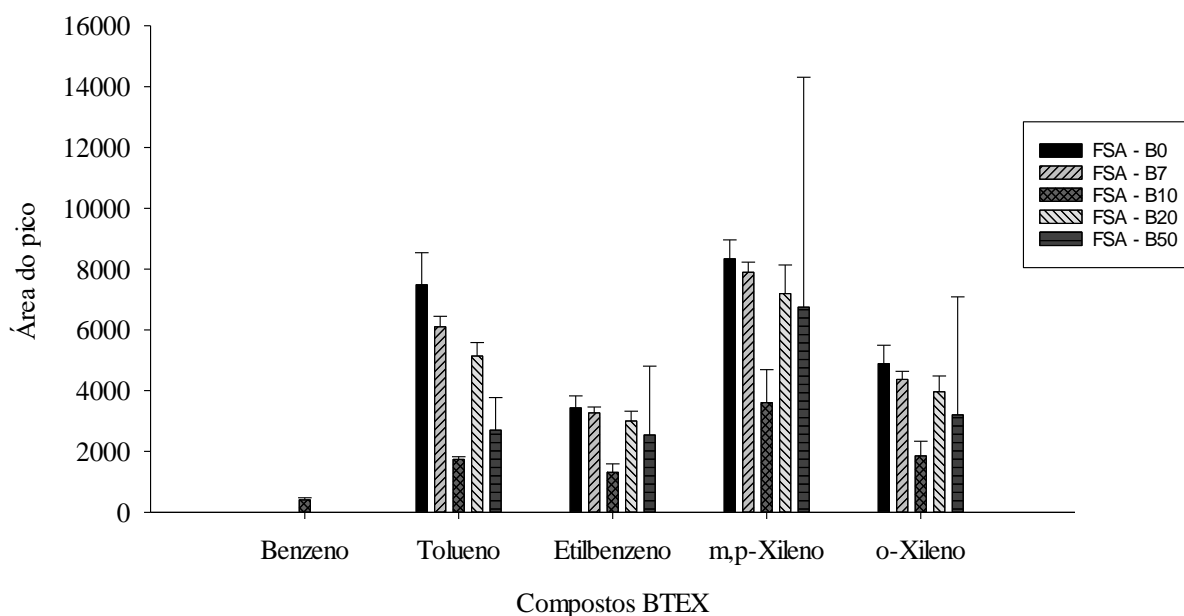
com a diminuição nessa diluição, à exceção da diluição mais concentrada 1:1 (combustível:água), como pode ser observado pelos coeficientes angulares da equação. No geral das diluições, os resultados obtidos contrariam os obtidos por Yassine *et al.* (2012a, 2012b), que observaram diminuição considerável nos valores de COD com o aumento na diluição de misturas de combustíveis, nas FSA's estudadas (1:100, 1:10 e 1:1).

Comparando os resultados obtidos no presente estudo com os valores de COD reportados na literatura, percebe-se que há discordância entre os autores e apresentação de ampla faixa de valores de concentração dos compostos na fração solúvel em água. Essa variação pode ser devida a distintos métodos de obtenção e quantificação da fração solúvel em água, diferentes origens do petróleo (no caso do diesel) e no processo de obtenção dos biocombustíveis (caso do biodiesel), o que foi confirmado por Hollebhone *et al.* (2008), que encontraram variações na solubilidade do biodiesel, mesmo sendo proveniente da mesma matéria-prima e ou produzida pela mesma rota.

Apesar dessa discordância entre os valores de concentração de compostos constituintes do diesel e biodiesel em água, sabe-se que ambos têm solubilidade limitada e esses valores podem ser considerados baixos (HOLLEBONE *et al.*, 2008; MALK *et al.*, 2014), conforme observado nas concentrações de COD obtidas.

A fração solúvel dessas misturas também foi analisada, em triplicata, para quantificação da concentração de *BTEX*, sendo reportados os valores médios, mínimos e máximos da área dos picos resposta das substâncias, obtidos por CG-MS, apresentados na Figura 6.4.

Figura 6.4 – Áreas do pico resposta das substâncias *BTEX* na fração solúvel em água, das misturas de diesel/biodiesel, nas proporções 0, 7, 10, 20 e 50% de biodiesel, em termos de volume, em uma diluição de 1:10 óleo:água.



A partir dos resultados obtidos para as áreas dos picos resposta de concentração de *BTEX* na FSA, em um primeiro momento percebe-se que não há tendência de aumento nas concentrações das substâncias com o aumento na proporção de biodiesel. Assim, buscou-se montar as curvas de calibração para as substâncias em questão para melhor entendimento do fenômeno. No entanto, na montagem da curva de calibração, a partir dos padrões de cada substância, verificou-se que todos os resultados das análises das amostras estavam abaixo do limite de detecção do equipamento, sendo inviável, por essa razão, a sua quantificação. Provavelmente, isso tenha ocorrido devido à limitação da técnica de preparo das amostras, que não apresenta uma etapa de pré-concentração das amostras antes da injeção no CG-MS. Portanto, não se pode concluir, a partir da metodologia de extração das amostras utilizada, se houve influência da proporção do biodiesel no diesel na solubilidade das substâncias *BTEX*, conforme primeira hipótese, na diluição testada (1:10).

De maneira geral, os resultados observados na Etapa 1 deste estudo indicaram que o contato da água com o diesel contendo biodiesel leva à formação de maiores emulsões, proporcionando a obtenção de uma fração solúvel em água com elevadas concentrações de COD, aumentando

linearmente com o aumento nos teores de biodiesel no *LNAPL*, corroborando a hipótese inicial. Esse fato pode estar associado, principalmente, à maior assimilação do biodiesel à fração polar (água), pela maior afinidade em relação ao diesel B0.

### 6.3 Retenção dos diferentes combustíveis nas colunas de solo

Os resultados, obtidos em triplicata, dos ensaios para obtenção da fração de saturação residual dos combustíveis nos solos estudados estão apresentados na Figura 6.5 (LF) e Figura 6.6 (LVA) e os valores da capacidade de retenção estão sumarizados na Tabela 6.1.

Figura 6.5 - Fração da saturação residual das misturas diesel-biodiesel, expressa em termos de fração do volume de poros (VP), em amostras de Latossolo Ferrífero, sob diferentes graus de saturação inicial com água.

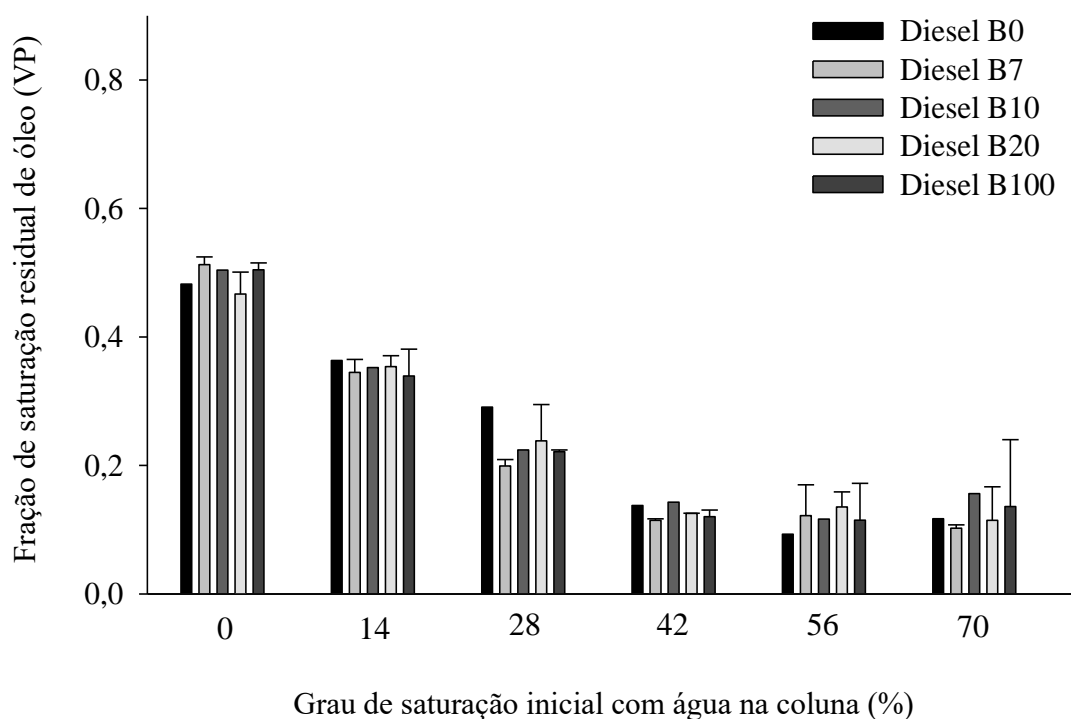


Figura 6.6 - Fração da saturação residual das misturas diesel-biodiesel, expressa em termos de fração do volume de poros (VP), em amostras de Latossolo Vermelho-Amarelo, sob diferentes graus de saturação inicial com água.

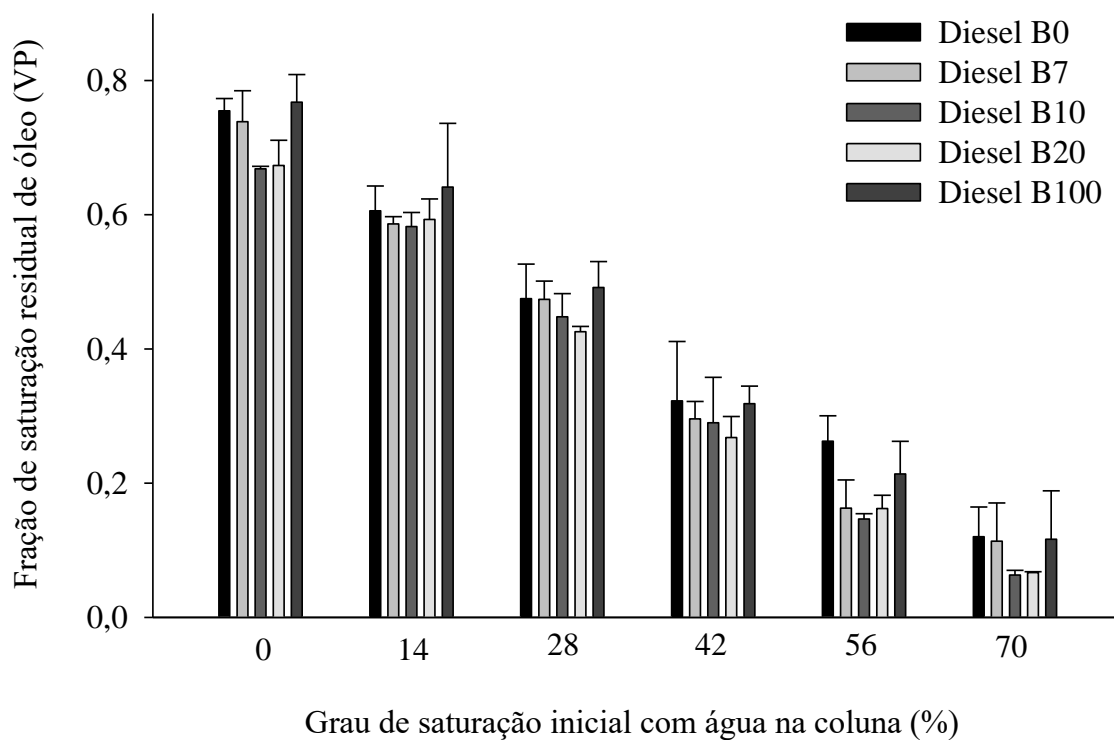


Tabela 6.1 – Capacidade de retenção de diesel, biodiesel e misturas em amostras dos dois solos analisados sob diferentes graus de saturação (S).

Solo	$\eta$	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	S (%)	Capacidade de retenção (m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup> )				
				Diesel (B0)	Diesel (B7)	Diesel (B10)	Diesel (B20)	Biodiesel (B100)
<b>Latossolo Ferrífero (LF)</b>	0,618	1,27	0	0,20	0,21	0,21	0,19	0,14
			14	0,15	0,14	0,15	0,15	0,10
			28	0,12	0,08	0,09	0,10	0,06
			42	0,06	0,05	0,06	0,05	0,03
			56	0,04	0,05	0,05	0,06	0,03
			70	0,05	0,04	0,06	0,05	0,04
<b>Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA)</b>	0,593	1,08	0	0,35	0,35	0,31	0,32	0,37
			14	0,28	0,27	0,27	0,28	0,31
			28	0,22	0,22	0,21	0,20	0,24
			42	0,15	0,14	0,14	0,13	0,15
			56	0,12	0,08	0,07	0,08	0,10
			70	0,06	0,05	0,03	0,03	0,06

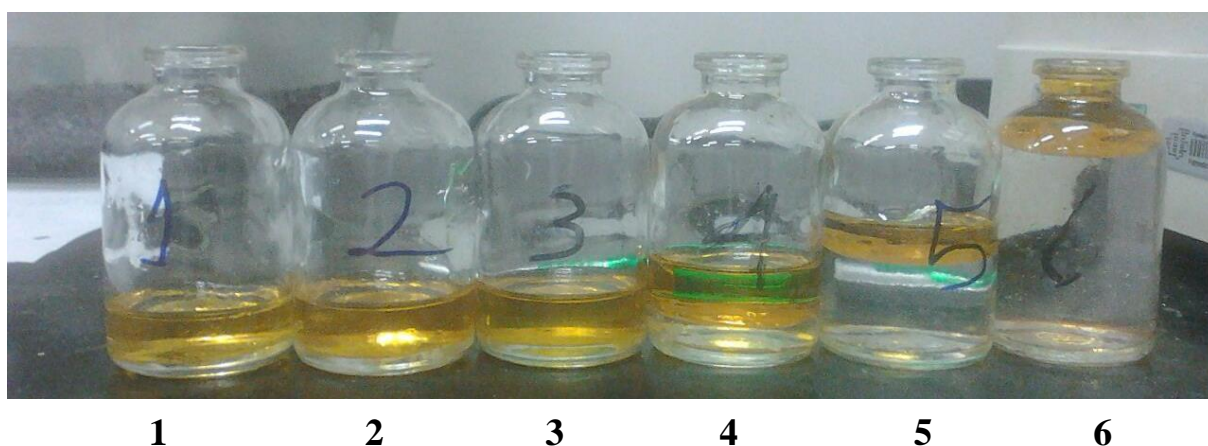
No geral, foi observado que com o aumento no grau de saturação inicial do solo ocorreu tendência de redução na saturação residual e capacidade de retenção dos combustíveis nesse meio, considerando-se todas as misturas avaliadas, aceitando a segunda hipótese. A capacidade de retenção do diesel (B0) e biodiesel (B100) no LF decresceu, respectivamente, de 20% para 5% e de 14% para 4%, enquanto que no LVA a redução foi de 35% para 6% e de 37% para 6%, respectivamente, com o aumento no conteúdo de água nas colunas de solo.

Esses resultados são indicativos de que a ocupação dos poros do solo pela água diminui a quantidade de espaços vazios disponíveis para preenchimento com os combustíveis. Essa variação na capacidade de retenção com o teor de água do solo pode ser explicada considerando a molhabilidade dos fluidos em contato (combustíveis e água) (MERCER; COHEN, 1990). No sistema em questão, o solo é preferencialmente molhado pela água e, quando o LNAPL é adicionado ao solo com determinado teor de água, ele age como fluido não-molhante e, portanto, está limitado a ocupar os poros maiores (macroporos) do solo. Isso só é alterado caso o fluido não-molhante tenha pressão suficiente para causar o deslocamento da água e, nessa condição, a água poderá ser deslocada dos mesoporos e parte dos microporos, os quais serão ocupados pelo fluido não-molhante. Em condições de baixa pressão, tais como as proporcionadas nesta etapa experimental, os LNAPLs (fluido não-molhante) proporcionaram a mínimo deslocamento e, conseqüentemente, a mínima remoção da água dos poros já ocupados, ocorrendo essa remoção apenas nas colunas de solo com maior grau de saturação de água (60%, 80% e 100%), conforme pode ser visto na Figura 6.7, na qual é mostrado o lixiviado coletado nas colunas.

Figura 6.7 - Detalhe do lixiviado coletado após o escoamento de diesel - B0 (a) e biodiesel - B100 (b) aplicado sobre as colunas de solo com diferentes graus de saturação inicial com água.



(a)



(b)

Legenda: 1: Lixiviado produzido em coluna de solo contendo grau de saturação ( $S_i$ ) inicial, com água, de 0%; 2:  $S_i = 14\%$ ; 3: com  $S_i = 28\%$ ; 4:  $S_i = 42\%$ ; 5:  $S_i = 56\%$ ; 6:  $S_i = 70\%$ .

Esse resultado corrobora Guigard, Stiver e Zytner (1996), os quais verificaram o mesmo comportamento em relação à capacidade de retenção de *LNAPLs* e *DNAPLs* com o aumento dos teores de água em colunas de solos arenosos e siltosos. Os resultados indicaram que a capacidade de retenção do *LNAPL* utilizado (hexano) é influenciada pela textura do solo, já que

diminuiu de 10% (na condição seca) para 4% (saturação média), em solos arenosos, enquanto que em solos siltosos, nas mesmas condições, a redução foi de 41% (na condição seca) para 8% (saturação média). Portanto, os resultados indicaram que, além dos diferentes teores de água no solo, o efeito do tipo de solo e o contaminante também influenciaram os valores da capacidade de retenção.

Comparando os resultados de fração de saturação residual dos combustíveis entre os dois solos estudados, verificou-se que o LVA apresentou maior fração de saturação residual de todos os combustíveis avaliados que o LF, em todos os graus de saturação inicial do meio com água. Acredita-se que isso esteja associado à maior macroporosidade, maior conteúdo de matéria orgânica e, também, pela maior concentração de silte e argila no LVA, em comparação ao LF (Tabela 5.1). Entretanto, acredita-se que existam outros fatores físicos e químicos, além dos citados, que intensifiquem essa diferença de retenção entre os dois latossolos, tais como a diferença da estrutura e coesão do meio poroso entre LF e LVA e o rearranjo das partículas na formação das colunas, que possivelmente provocou redução na porosidade total.

No que se refere à ação dos macroporos, entende-se que a água já presente no meio poroso, atua de forma a restringir a movimentação do combustível, que deveria ocorrer por esses canais, no solo e, concomitantemente, constitui espaço poroso a ser ocupado pelo combustível, aumentando a retenção dos *LNAPLs* pelas forças capilares.

O conteúdo de matéria orgânica desempenha papel importante na sorção, por apresentar grande capacidade de reter compostos orgânicos (ADAM *et al.*, 2002; ZYTNER; BISWAS; BEWTRA, 1993). Ela está associada, diretamente, à maior capacidade de sorção de compostos hidrofóbicos (combustíveis) no solo, repercutindo no retardamento e no deslocamento desses compostos orgânicos nesses sistemas. Assim, devido ao LVA ter maiores teores de matéria orgânica em relação ao LF (Tabela 5.1) proporcionou maior sorção de *LNAPLs* em LVA e, com isso, maior retenção dos mesmos.

Embora deva se entender que o tamanho de poros seja uma das consequências da textura, esta variável também pode estar associada à adsorção. A saturação residual aumentou com a diminuição no tamanho dos grãos do meio poroso, assim, os maiores teores de argila e silte

somados no LVA, em comparação ao LF, também pode ter ocasionado maior adsorção dos LNAPLs, devido ao aumento na área superficial das partículas.

De acordo com os valores de condutividade hidráulica em meio saturado ( $K_{sat}$ ) em ambos solos, percebe-se que o LF, por ter valores mais elevados de  $K_{sat}$ , também pode caracterizar uma menor capacidade de retenção dos fluidos não-molhantes. Isso está, possivelmente, associado à sua estrutura e aos maiores teores de areia, causando acentuada drenagem nas colunas de solo.

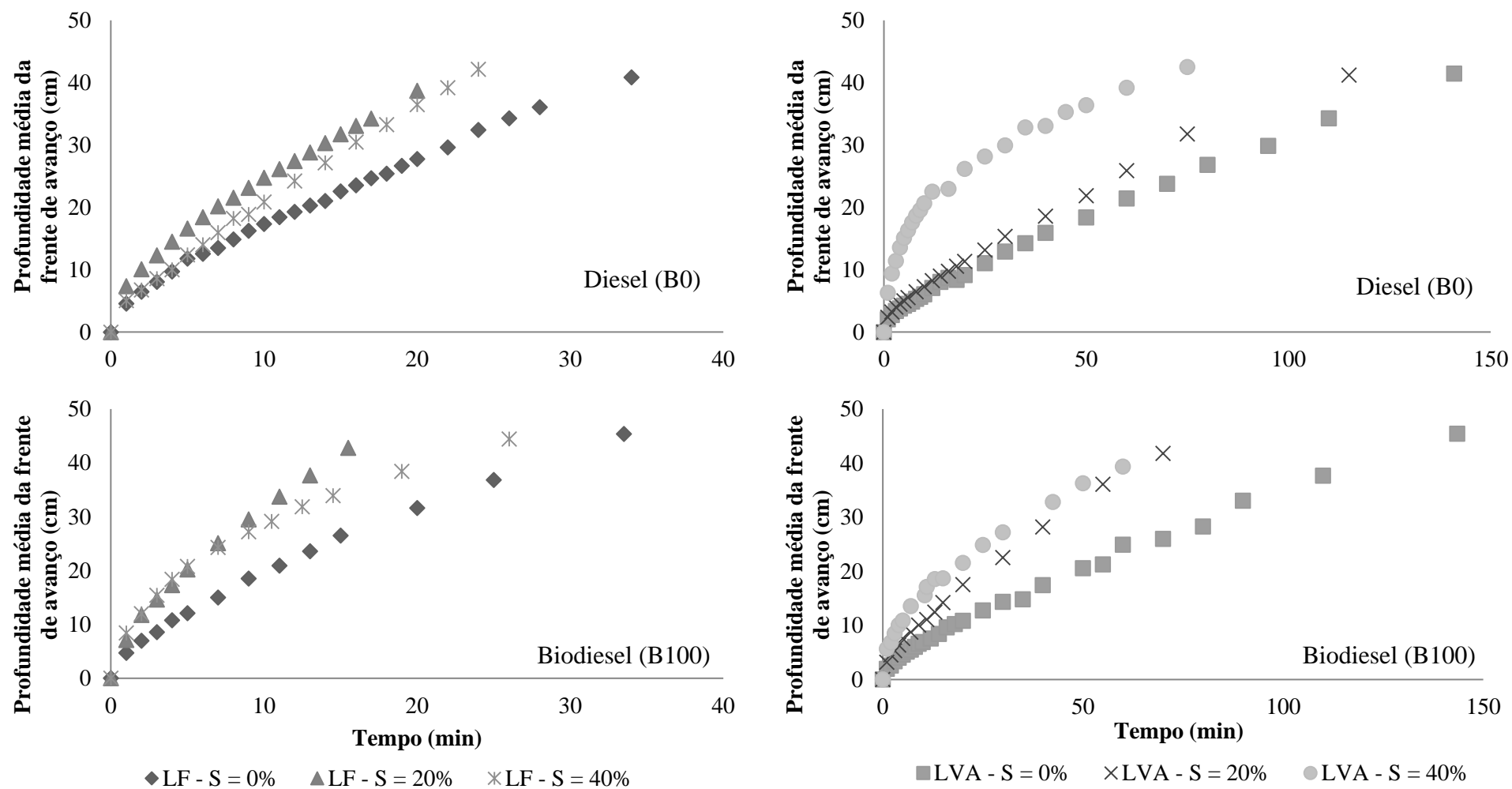
Medições de valores de fração de saturação residual envolvendo vários NAPLs em diferentes solos mostraram que os valores variam tipicamente entre 0,10 e 0,20 na zona vadosa (MERCER; COHEN, 1990; ZYTNER; BISWAS; BEWTRA, 1993). Comparando os resultados de fração de saturação residual obtidos nas condições de solo seco, percebe-se que os resultados obtidos para o LF está de acordo com os apresentados na literatura, enquanto que o LVA apresentou maior capacidade em reter os contaminantes não miscíveis na zona vadosa. Entende-se que as justificativas apresentadas anteriormente sejam suficientes para explicar essas diferenças, sendo comum que solos mais intemperizados, como os de região de clima tropical, apresentem características físicas e químicas que favoreçam maior retenção de compostos não miscíveis, dentre a mais importante, as forças de capilaridade nos poros.

Por fim, em relação à capacidade de retenção entre os combustíveis utilizados (B0, B100 e misturas), não houve considerável diferença entre eles, comparando-os com as mesmas condições de saturação inicial com água. Isso provavelmente deve ocorrer devido à baixa diferença entre os valores de viscosidade cinemática e massa específica dos combustíveis utilizados no experimento.

#### **6.4 Movimentação da fase livre no material do solo**

Para melhor entendimento em relação à movimentação da fase livre dos combustíveis em LF e LVA, foram obtidos dados experimentais referentes à profundidade média da frente de avanço de diesel (B0) e biodiesel (B100) em colunas preenchidas com amostras desses solos, com distintos graus de saturação ( $S=0\%$ ,  $S=20\%$  e  $S=40\%$ ) previamente saturadas, estando os resultados apresentados na Figura 6.8.

Figura 6.8 – Profundidade média da frente de avanço do diesel (B0) e biodiesel (B100) com o tempo nas colunas de LF e LVA com diferentes graus de saturação inicial com água.



As curvas mostram que a infiltração/percolação do óleo diesel e do biodiesel prosseguiu relativamente rápida durante o período inicial da aplicação, período em que a frente de avanço atingiu taxa máxima de infiltração. Com o tempo, à medida que a profundidade da frente de avanço aumentou, ocorreu decréscimo na taxa de infiltração/percolação do óleo, de forma semelhante como ocorre em relação à água aplicada no solo. Esse decréscimo ocorreu devido à diminuição no potencial matricial no meio, o que possivelmente esteja associado à diminuição na seção de escoamento nos poros, com a retenção do óleo na superfície dos agregados e partículas primárias do solo (WANG; SHAO, 2009). Sendo a frente de avanço dos *LNAPLs*, quando aplicados sob carga constante, controlada pelo potencial mátrico - que envolve forças de adsorção, capilares e gravitacionais - há dominância no início do processo de infiltração/percolação do potencial mátrico e, posteriormente, com o aumento no potencial matricial, passa a agir, quase que exclusivamente, o gravitacional (MA *et al.*, 2016; WIPFLER *et al.*, 2004).

Pode-se observar que tanto o óleo diesel como o biodiesel demoraram menos tempo para se infiltrarem no LF que no LV, repercutindo, de forma lógica, o que foi observado em termos de retenção dos *LNAPLs* nesses solos. Provavelmente, se deva ao fato do que já foi discutido em termos de características que o LVA possui e que proporciona maior retenção desses combustíveis que o LF, como maior macroporosidade, maior conteúdo de matéria orgânica, maior teor de silte/argila e pelas condições hidrodinâmicas no meio poroso, o que corrobora os resultados obtidos por Zhang e Shao (2010) e Ma *et al.* (2016).

Em relação aos resultados do experimento de movimentação do diesel (B0) e biodiesel (B100) nos meios porosos, os ensaios conduzidos deram indicativos de que a presença da água tem influência direta na taxa de infiltração desses *LNAPLs* nas colunas de LF e LVA. A partir do acompanhamento da frente de avanço, ao longo do tempo, do B0 e B100 nas colunas de solo, sob distintos graus de saturação inicial com água, verificou-se que, em ambos os solos, o avanço dos *LNAPLs* em colunas de TFSA foi mais lento, quando comparado aos verificados em colunas de solos com maior grau de saturação com água, conforme apresentado na Figura 6.8, confirmando a hipótese do maior avanço do *LNAPL* na presença da água.

Uma possível explicação para esses resultados é que, nas colunas de TFSA com teores mínimos de água (S próximo de 0%), os *LNAPLs* ocuparam tanto os microporos como os macroporos.

Entretanto, pela lenta e ineficaz movimentação nos microporos, devido à sua tortuosidade, a velocidade de avanço foi reduzida, já que o escoamento ocorre, preferencialmente, pelos poros de maior tamanho (macroporos). Assim, provavelmente, a movimentação mais lenta nos solos secos está associado à possibilidade de maior difusão do *LNAPL* por todos os poros do solo, o que demanda um maior tempo para a total infiltração.

A partir da presença de água, grande parte dos poros já se encontram total ou parcialmente ocupados, o que diminuiria o espaço poroso disponível para ser ocupado pelos combustíveis. Assim, à medida que esses poros vão sendo ocupados com água, a gravidade vai se tornando a força motriz no controle da infiltração do óleo no meio, aumentando sua taxa de infiltração, conforme evidenciado nas curvas da frente de avanço dos combustíveis no LVA. Além disso, quando os microporos já estão ocupados previamente pela água, o *LNAPL* não tem a capacidade de deslocar a água retida nos microporos (devido aos efeitos de molhabilidade) e passa a ocupar apenas os macroporos, que tem maior potencial para escoamento, por convecção, tornando a taxa de infiltração/percolação maior, quando comparada com solos contendo menor teor de água (ZHANG; SHAO, 2010).

Segundo Zhang e Shao (2010), esse comportamento na taxa de infiltração do *LNAPL* em solo contendo água ocorre devido a dois fatores. O primeiro é que as partículas de carga negativa de argila proporcionam a formação de uma película de água na superfície das partículas sólidas, que aumenta com o aumento no conteúdo de água do meio. Quanto maior a superfície de sólidos coberta pela película de água, menor o atrito do *LNAPL* com as partículas do solo, uma vez que a água atua como um lubrificante, e, com isso, maior sua taxa de infiltração/percolação no meio poroso. Outro fator que pode tornar maior a taxa de infiltração do *LNAPL* com o aumento no conteúdo de água do solo pode estar relacionado à migração da parcela parcialmente miscível dos *LNAPLs* em água que, por convecção da água, acelera a migração do *LNAPL*.

O aumento no grau de saturação inicial do solo com água proporcionou, no entanto, efeitos diferenciados entre os dois solos nas taxas de infiltração dos combustíveis nas colunas de solo. No LF, os efeitos foram não lineares, já que houve aumento na velocidade de deslocamento da frente de avanço quando o grau de saturação foi de 20% e sua diminuição, novamente, quando o grau de saturação foi de 40%, quando aplicados ambos os *LNAPLs*. Esses resultados foram, em parte, diferentes dos obtidos por Ma *et al.* (2016), que encontraram aumento na taxa de

infiltração de *LNAPLs* em solos mais arenosos, com o aumento do seu teor inicial de água, enquanto em solos argilosos essa taxa de infiltração foi mais baixa com o aumento no grau de saturação.

Acredita-se que a maior taxa de infiltração obtida em  $GS = 20\%$  esteja associado ao fato de que a ocupação dos microporos proporciona diminuição no volume de vazios disponíveis para o escoamento dos combustíveis aplicados, concorrendo para maior velocidade da frente de avanço em meios porosos com menor grau de saturação com água, como é o caso dos de  $20\%$ . Além disso, de acordo com o que foi afirmado por Zhang e Shao (2010), esse grau de saturação minimiza o atrito dos *LNAPLs* aplicados com a fase sólida dos meios porosos avaliados.

Entretanto, no caso do LF, à medida que o grau de saturação do meio com água foi aumentando, menor se tornou a disponibilidade de poros de maior diâmetro, que são os mais condutivos, dificultando, assim, o deslocamento dos combustíveis no meio poroso. Entende-se que, a partir de um ótimo, em termos de grau de saturação com água, por proporcionar efeito lubrificante no meio poroso, maior ocupação dos macroporos com água diminui os canais de transporte dos *LNAPLs*. Não se pode descartar, no entanto, interferência dos procedimentos de montagem das colunas, pois mesmo na busca de se obter colunas mais homogêneas possíveis a cada ensaio, a influência nos processos de compactação do solo e a variação das massas específicas a cada ensaio podem ter proporcionado variações nas características hidrodinâmicas dos meios porosos, conforme possibilidade ressaltada por Wang e Shao (2009) e Ma *et al.* (2016).

A taxa de infiltração média do biodiesel (B100) foi levemente superior à obtida com o diesel (B0), em todos os graus de saturação e em ambos os solos estudados (Figura 6.8), o que pode estar associado à similaridade nos valores de viscosidade e outras propriedades físicas e químicas dos combustíveis avaliados (Tabela 5.2).

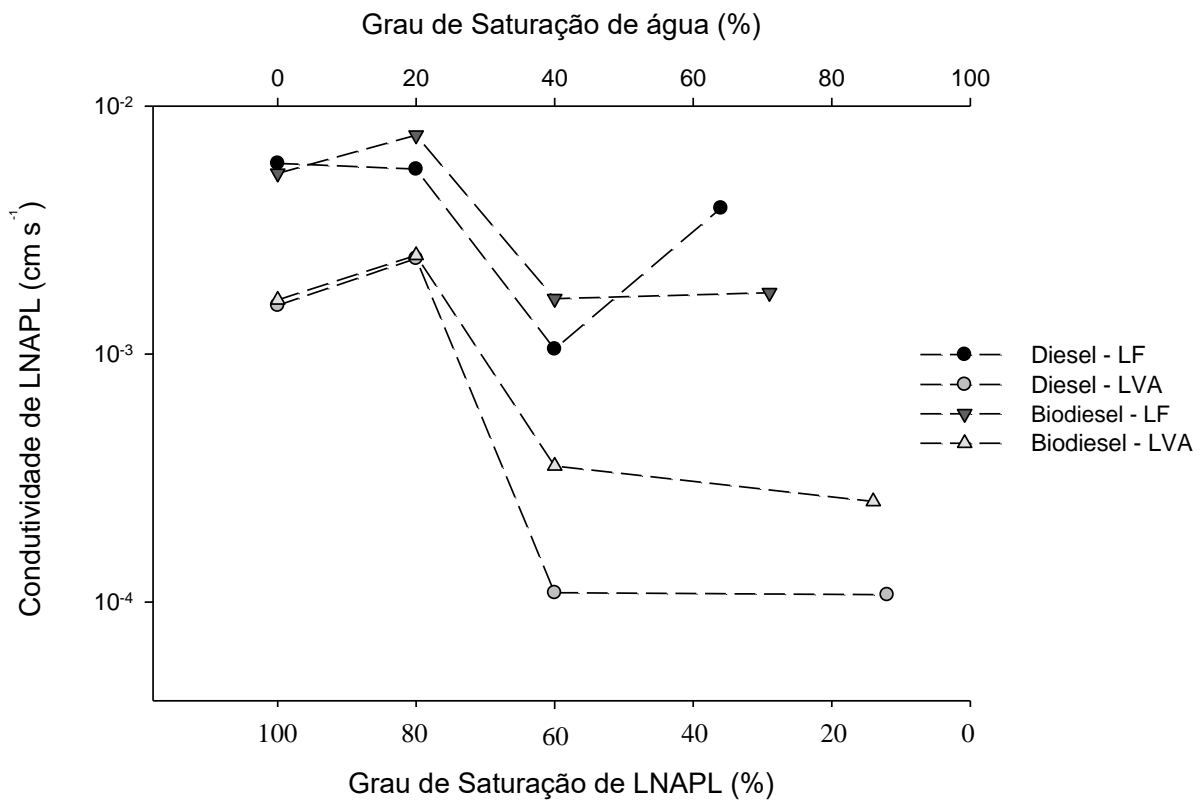
Após a penetração dos *LNAPLs* até a base da coluna de 50 cm de solo, iniciou-se a coleta dos efluentes em recipientes graduados. Os valores de vazão e condutividade dos combustíveis no meio poroso apresentados na Tabela 6.2. É importante ressaltar que, nessa etapa, os valores de vazão e condutividade dos *LNAPLs* no solo também foram obtidos para os meios com o grau de saturação máximo possível, ou seja, próximos aos da capacidade de campo (CC) de cada coluna de solo, obtidas conforme descrito no item Material e Métodos.

Tabela 6.2 – Resultados dos ensaios de determinação da condutividade do óleo diesel e biodiesel em colunas preenchidas com amostras de LF e LVA.

<i>LNAPL</i>	Meio Poroso	Amostras	Vazão (cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )				Condutividade do diesel (cm s <sup>-1</sup> )			
			S = 0%	S = 20%	S = 40%	S = CC	S = 0%	S = 20%	S = 40%	S = CC
<b>Diesel (B0)</b>	LF	AM 1	7,51E-02	1,12E-01	9,67E-03	6,27E-02	4,66E-03	6,95E-03	6,00E-04	3,87E-03
		AM 2	1,15E-01	1,15E-01	2,43E-02		7,09E-03	4,18E-03	1,49E-03	
		<b>Média</b>	<b>9,53E-02</b>	<b>1,14E-01</b>	<b>1,70E-02</b>	<b>6,27E-02</b>	<b>5,88E-03</b>	<b>5,56E-03</b>	<b>1,05E-03</b>	<b>3,87E-03</b>
	LVA	AM 1	1,63E-02	2,17E-02	1,55E-03	1,76E-03	9,97E-04	1,34E-03	9,50E-05	1,07E-04
		AM 2	3,46E-02	5,68E-02	1,98E-03		2,15E-03	3,51E-03	1,23E-04	
		<b>Média</b>	<b>2,54E-02</b>	<b>3,93E-02</b>	<b>1,76E-03</b>	<b>1,76E-03</b>	<b>1,57E-03</b>	<b>2,43E-03</b>	<b>1,09E-04</b>	<b>1,07E-04</b>
<b>Biodiesel (B100)</b>	LF	AM 1	7,64E-02	9,15E-02	2,24E-02	5,26E-02	4,74E-03	5,65E-03	1,39E-03	1,77E-03
		AM 2	9,65E-02	1,56E-01	3,21E-02		5,96E-03	9,61E-03	1,96E-03	
		<b>Média</b>	<b>8,64E-02</b>	<b>1,24E-01</b>	<b>2,73E-02</b>	<b>5,26E-02</b>	<b>5,35E-03</b>	<b>7,63E-03</b>	<b>1,67E-03</b>	<b>1,77E-03</b>
	LVA	AM 1	2,42E-02	2,91E-02	5,74E-03	4,25E-03	1,50E-03	1,80E-03	3,56E-04	2,54E-04
		AM 2	2,93E-02	5,13E-02	5,74E-03		1,81E-03	3,20E-03	3,52E-04	
		<b>Média</b>	<b>2,67E-02</b>	<b>4,02E-02</b>	<b>5,74E-03</b>	<b>4,25E-03</b>	<b>1,65E-03</b>	<b>2,50E-03</b>	<b>3,54E-04</b>	<b>2,54E-04</b>

Como análise, para compreender melhor esses resultados, foi construído o gráfico apresentado na Figura 6.9, com os valores médios dos resultados obtidos nos ensaios utilizando-se amostras do LF e LVA, na qual, no eixo das abscissas está os graus de saturação inicial das amostras de solo com água (eixo inferior) e grau de saturação do meio poroso com o LNAPL (eixo superior) e no eixo das ordenadas os valores médios de condutividade obtidos nesses meios porosos.

Figura 6.9 - Valores médios de condutividade do diesel e biodiesel em função do grau de saturação de amostras de LF e LVA com água.



Conforme se pode observar na Figura 6.9, o grau de saturação relativo ao LNAPL representou importante influência nos valores de condutividade dos combustíveis nos meios porosos avaliados. Percebe-se que, no LVA, para um aumento no grau de saturação do LNAPL de 0% até valores maiores que 80%, houve redução na condutividade dos LNAPLs com o aumento do grau de saturação do solo com água, o que confirma a hipótese do trabalho, corrobora o comportamento obtido por Cardoso *et al.* (2011) e segue a mesma tendência de comportamento

de escoamentos multifásicos citados na literatura (NEWELL *et al.*, 1995; OOSTROM; LENHARD, 1998). O mesmo ocorreu no LF para um aumento no grau de saturação do LNAPL de 0% a 40%, no entanto, para os graus de saturação superiores a 40%, esta tendência não foi observada. Segundo Cardoso *et al.* (2011), isso pode ter sido provocado por uma alteração brusca no volume de poros da amostra no processo de montagem e manuseio da coluna de solo, embora considere-se isso pouco provável.

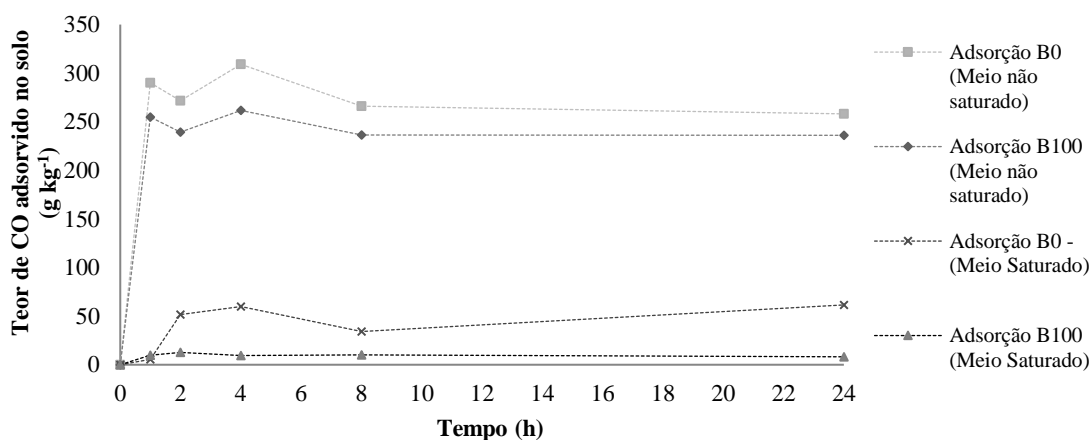
No geral, percebeu-se que o LF foi mais condutivo que o LVA, repetindo o que foi obtido em relação à condutividade hidráulica com água em meio saturado. Isso, provavelmente, ocorreu em decorrência dos mesmos fatores que afetam as diferenças na retenção de LNAPLs, comentados anteriormente (valores de macroporosidade, conteúdo de matéria orgânica, teores de argila e condições naturais de drenagem).

É importante notar que, nestes ensaios, a água também ocupa os poros de menor diâmetro, por questões relativas à molhabilidade e aos fenômenos de interação partícula sólida/fluido, ficando a condutividade do diesel, que é o fluido não molhante, governada pelos poros maiores. Além disso, esse comportamento também ocorre devido à questão da perda de carga provocada pelo atrito entre o fluido e a partícula sólida. Quando as amostras estão com um grau de saturação maior, a água molha preferencialmente a superfície das partículas sólidas do solo e, neste caso, o atrito que ocorre devido ao escoamento do diesel é entre fluidos, sendo menor do que o atrito que ocorre no escoamento do diesel através de meio poroso contendo menores teores de água, que passa a ser, em grande parte, entre fluido e partículas sólidas.

## **6.5 Determinação das formas de retenção do diesel e biodiesel nos solos**

Para determinar o tempo de equilíbrio em termos de “adsorção” de B0 e B100 em meio poroso previamente saturado com água deionizada e em meio poroso não saturado do solo LVA, os resultados da quantificação dos combustíveis adsorvidos à fase sólida do solo, a partir da concentração de CO, estão apresentados na Figura 6.10.

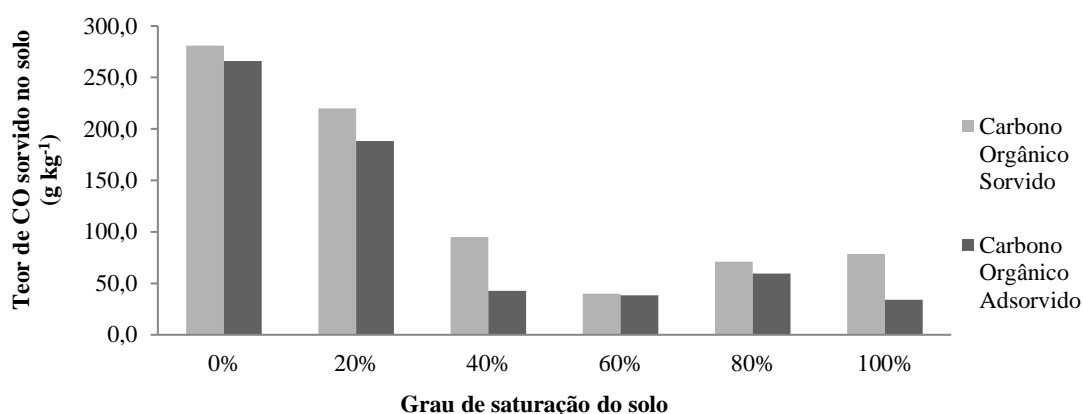
Figura 6.10 - Concentração de CO referente ao diesel (B0) e biodiesel (B100) adsorvidos em amostras de LVA, com o tempo de agitação da mistura solo-combustível.



Pode-se observar, na Figura 6.10, que a presença de água foi fator determinante na capacidade de adsorção dos contaminantes B0 e B100 no LVA. As amostras em meio não saturado proporcionaram maiores teores de *LNAPL* no meio poroso que em meio saturado. Isso comprova que ocupação dos poros do solo com água dificulta a penetração do *LNAPL*, reduzindo a capacidade de remover a água presente nos poros. Isso pode implicar em alterações importantes na movimentação do *LNAPL* em ambientes naturais, a partir das condições do meio em relação ao teor de água.

A partir dos resultados obtidos, como testes iniciais, amostras de LVA com diferentes graus de saturação com água foram submetidas aos procedimentos para quantificar os processos de retenção do solo de forma separada (absorção e adsorção), estando os resultados apresentados na Figura 6.11. Acreditava-se que, a partir da utilização da centrifugação a 1.500 rpm por 15 min, se pudesse remover a concentração dos contaminantes que estivessem retidos apenas pelas forças capilares, ou seja, por diferença, fosse obtida a quantidade de combustível retido por absorção, estando os resultados preliminares obtidos apresentados na Figura 6.11.

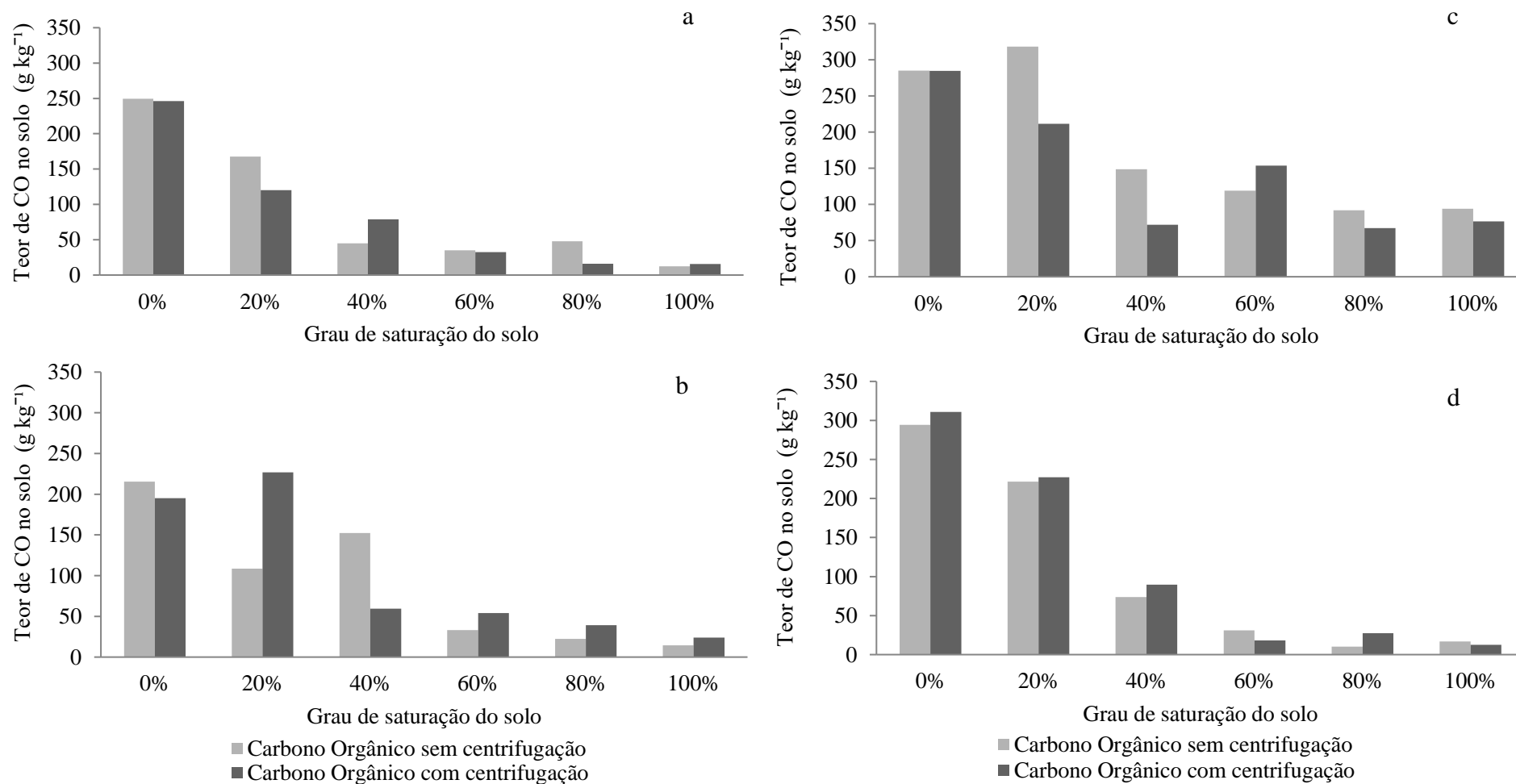
Figura 6.11 - Teor sorvido e exclusivamente adsorvido de CO na fase sólida de amostras de LVA misturadas com B0.



Os resultados obtidos neste trabalho, utilizando-se o método proposto de separação das duas formas de retenção de *LNAPL* no meio poroso deram indicativos de que a adsorção dos combustíveis na fase sólida do solo foi bem maior que a absorção. Entretanto, os resultados no ensaio preliminar não puderam ser considerados satisfatórios, visto que essa diferença entre a fase total sorvida e a adsorção foi considerada baixa, o que despertou suspeita em relação à eficácia na separação dessas duas formas de retenção dos combustíveis no meio poroso. A partir disso, algumas alterações no método de separação foram avaliadas, na tentativa de aperfeiçoá-lo e determinar se, realmente, pode ser utilizado para a individualização das formas de retenção de *LNAPL* pelo solo. Com isso, os parâmetros de velocidade e tempo de centrifugação das amostras foram aumentados para 7.830 rpm (velocidade máxima de centrifugação do equipamento) e 20 min de centrifugação.

A partir dessas mudanças, para se determinar se essa metodologia de separação das referidas formas de retenção pelas partículas do solo foi eficaz e se as diferentes características dos solos influenciam nessa retenção, foi realizada a repetição dos ensaios com B0 em LVA, além de suceder os mesmos procedimentos com B0, em LF, e com B100, em ambos os solos. Os resultados estão plotados na Figura 6.12.

Figura 6.12 - Teor de CO sorvido em amostras de LF, após ser misturado com diesel (a) e biodiesel (b) e, posteriormente, centrifugado e, da mesma forma, do LVA com diesel (c) e biodiesel (d).



Avaliando-se os resultados apresentados na Figura 6.12, verifica-se que, apesar das alterações propostas no método, não houve efetividade na separação das formas de retenção dos *LNAPLs* avaliados, no meio poroso. Isso foi verificado tendo em vista a baixa variação entre as concentrações de carbono orgânico obtidos nas fases sorvida e adsorvida teórica, além de alguns casos em que a concentração sorvida foi menor que a adsorvida, o que fisicamente não pode ocorrer. Isso mostra a dificuldade que se tem em separar essas diferentes formas de retenção, indicando a necessidade do desenvolvimento de tecnologia específica para este fim.

Uma das formas de separação das formas de retenção pode ser a aplicação de forças físicas que causem eficiente remoção das substâncias que estejam retidas nos microporos. Entretanto, a utilização da força centrífuga, neste estudo, não foi suficiente para a remoção de todo o *LNAPL* retido em microporos. A partir disso, acredita-se que algumas adaptações à técnica possam ser melhoradas, visando-se tornar mais eficaz essa remoção do meio poroso.

O método de equilíbrio em lote para obtenção de concentrações de compostos que são adsorvidos por meios porosos é amplamente estudado na literatura, com normas técnicas específicas para a realização do ensaio (USEPA, 1992) Entretanto, até o momento, esse método tem sido adequado e utilizado apenas para obtenção das capacidades de adsorção de solutos iônicos na fase sólida de meios porosos.

A partir da adaptação do método de equilíbrio em lote, foi possível, no entanto, apenas reiterar, como observado nos experimentos anteriores, que o conteúdo de água inicial nas amostras de solo influenciam fortemente a sorção dos contaminantes, em que menores conteúdos iniciais de água no meio poroso proporcionaram maiores concentrações de COT sorvidas, confirmando parcialmente a terceira hipótese. Isto foi atribuído ao fato que quando o solo não está totalmente seco, as moléculas de água competem pelos mesmos sítios de adsorção que os contaminantes. Como resultado, por questão de molhabilidade, as moléculas de água deslocam a dos contaminantes da superfície do solo, proporcionando o movimento da fase livre do *LNAPL*. Outra questão que se pode ser ressaltada é a de que, no geral, o LVA apresentou maior capacidade de sorção da fase livre do diesel e biodiesel, quando comparado ao LF, o que pode ser consequência dos mesmos fatores já discutidos na etapa de obtenção da capacidade de retenção dos combustíveis no solo.

## 6.6 Determinação do fator de retardamento de constituintes das misturas nos solos

No experimento de transporte dos contaminantes em solução aquosa (quantificados em termos de COD associado ao B10) nas colunas de solo, foram aplicados 20 volume de poros (VP) da solução, no LF, e 8 volume de poros (VP) da solução no LVA. Nos efluentes, foram analisadas as concentrações de COD, obtendo-se, dessa forma, curvas de eluição para cada um dos citados meios porosos, conforme apresentado na Figura 6.13 e Figura 6.14.

Figura 6.13 – Curva de eluição da concentração de COD associada ao B10, no Latossolo Ferrífero.

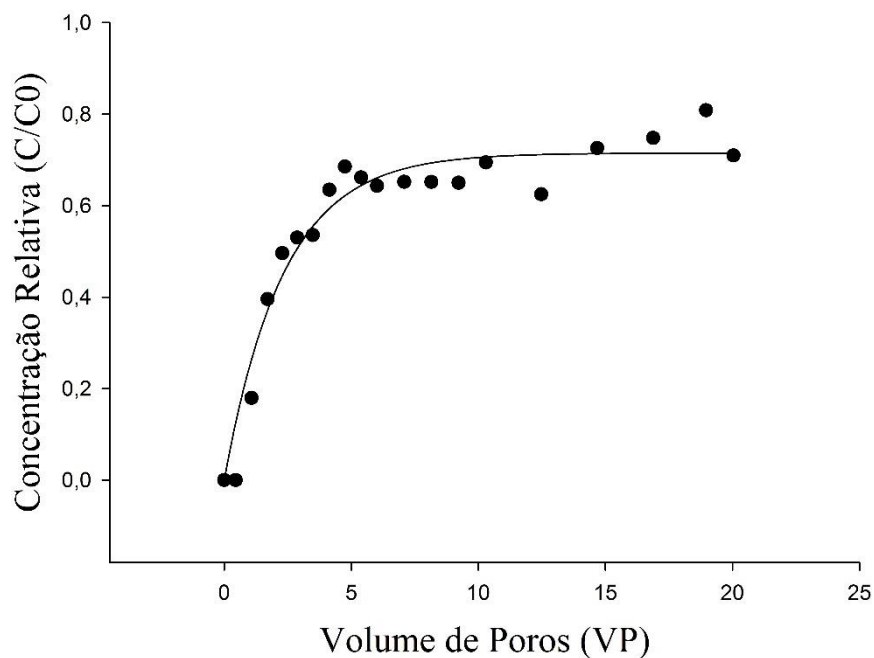
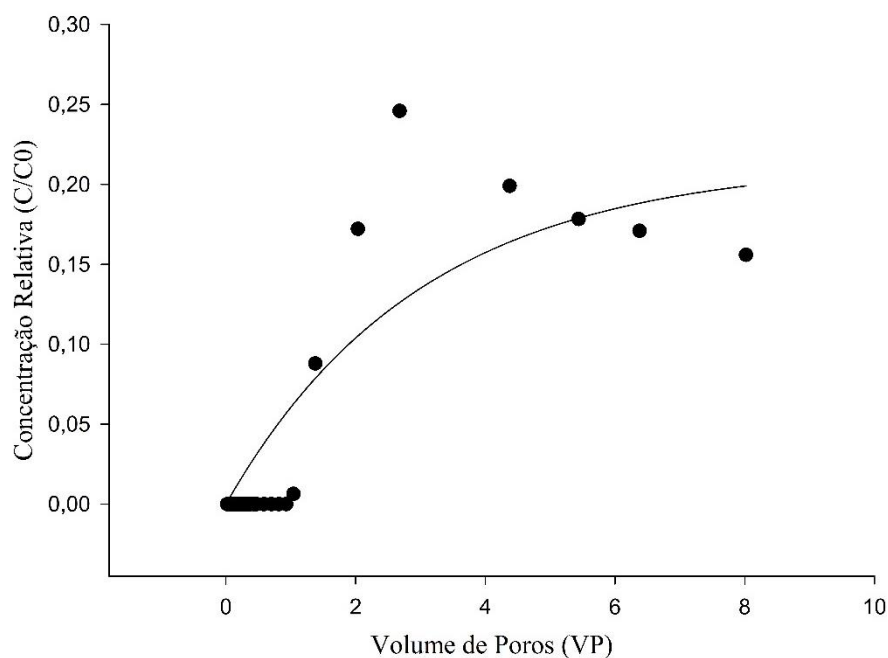


Figura 6.14 – Curva de eluição da concentração de COD associada ao B10, no Latossolo Vermelho-Amarelo.



Nas curvas de eluição do COD no solo LF (Figura 6.13), pode-se verificar que o transporte dessa solução, no material de solo, foi alta, em razão da obtenção de uma curva com elevada inclinação inicial e a obtenção de um fator de retardamento próximo a 3. Além disso, a partir do 5º VP até o fim do ensaio, a concentração relativa ( $C/C_0$ ) de COD ficou oscilando entre 0,6 e 0,8. Esse fenômeno de resistência ao aumento na relação  $C/C_0$  pode estar associado a fatores como aumento na sorção com o aumento na concentração em solução e, possível degradação abiótica do material orgânico em solução.

Em relação às curvas de eluição do COD no solo LVA (Figura 6.14), pode-se verificar que o transporte da solução foi baixa, a ponto de, após a aplicação de 8 VP (aproximadamente 7 h de ensaio), não ser possível se estimar o fator de retardamento do COD associado ao B10. A concentração relativa mais elevada foi encontrada em, aproximadamente, 3 VP, em que, até o fim do ensaio, não houve grandes variações em  $C/C_0$ .

Isso, provavelmente, é um indicativo de moderada interação solo-soluto no caso de LF e alta interação solo-soluto nas colunas de solo de LVA. As diferentes interações solo-soluto podem

estar ligadas às diferenças na "atividade" da matéria orgânica presente nesses materiais de solo (ADAM *et al.*, 2002), confirmando parcialmente a última hipótese. Adam *et al.* (2002) afirmaram que, embora a textura do solo seja importante na retenção de constituintes solúveis do diesel, a presença de matéria orgânica parece ser o fator mais importante na sorção dessas substâncias, porque em solos em que toda a matéria orgânica foi removida, essa retenção foi reduzida acentuadamente. Nesta pesquisa, e conforme já discutido em relação aos resultados obtidos em outras etapas, o maior teor de silte e argila e de matéria orgânica no LVA, proporcionou a estimativa de maiores retardamentos que em amostras do LF. No entanto, não se pôde concluir se maiores teores de oxihidróxidos de ferro (em maior quantidade no LF) foi um fator determinante na alteração do fator de retardamento do COD.

Outro fator que pode ter sido determinante na menor retenção dos contaminantes em LF é a alta condutividade da solução nesse meio. As altas velocidades de percolação da solução podem tornar o transporte por difusão desprezível, impedindo que processos adsorptivos e de complexação/quelação das substâncias em solução, pela matéria orgânica, sejam completos.

Portanto, percebe-se que, a partir dos ensaios em coluna, a fração do combustível B10 solúvel em água tem tendência de se mover com a água subterrânea. No entanto, essa movimentação pode sofrer um retardo dessas concentrações, de maior ou menor grau, dependendo das características do meio poroso. Como o LF apresenta menor capacidade de retenção do COD na solução em relação a LVA, essa fração solúvel do combustível, ao se movimentar com a água subterrânea, espera-se que haja maior e mais rápida dispersão desses poluentes no solo em LF. Ainda que existam suspeitas, para melhor compreensão do comportamento da fração solúvel do B10 no meio poroso e, assim, possibilitar predição da influência da adição do biodiesel na movimentação desses contaminantes no subsolo, outros ensaios devem ser realizados.

## 7 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que:

- Após a agitação dos *LNAPLs* com água, verificou-se que quanto maior a proporção de biodiesel na mistura com o diesel, maior a formação de fase emulsificada entre a água e óleo;
- Percebeu-se, também, que a concentração de substâncias constituintes do diesel e biodiesel solubilizável em água é limitada e considerada baixa, no entanto, a solubilização do biodiesel é maior em comparação ao diesel, devido à sua maior afinidade;
- Além disso, houve correlação linear e positiva entre a concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) e a proporção de biodiesel na mistura, em todas as diluições avaliadas;
- Os resultados dos ensaios para obtenção da fração de saturação residual e da capacidade de retenção dos combustíveis, em ambos os solos, foi inversamente correlacionada com o grau de saturação do solo com água;
- A fração de saturação residual e a capacidade de retenção dos combustíveis foram influenciadas pelas características do meio poroso, tendo o LVA apresentado maior fração residual e capacidade de retenção dos combustíveis avaliados, quando comparado ao LF, em todos os graus de saturação inicial do meio com água;
- Em relação à movimentação da fase livre dos combustíveis B0 e B100 em colunas de LF e LVA, sob distintos graus de saturação, observa-se que tanto o óleo diesel como o biodiesel demoraram menos tempo para se infiltrarem/percolarem no LF que no LV;
- Percebeu-se que o grau de saturação inicial do solo com água tem influência direta na taxa de infiltração desses *LNAPLs* nas colunas de LF e LVA, tendo sido menor a

velocidade de avanço do diesel e biodiesel em colunas de solo seco, quando comparada às medidas em colunas de solos com maior grau de saturação inicial com água;

- Em ambos os solos, o aumento do grau de saturação inicial com a água proporcionou redução na condutividade dos *LNAPLs* nesses meios;
- O método de equilíbrio em lote, adaptado com intuito de se possibilitar a quantificação da retenção de *LNAPLs* no solo não proporcionou eficaz na separação das formas de retenção (absorção e adsorção). No entanto, foi possível a confirmação de que o conteúdo de água inicial nas amostras de solo influenciam fortemente a sorção dos contaminantes no meio poroso e que menores conteúdos iniciais de água proporcionaram maiores concentrações de CO sorvidos.

## REFERÊNCIAS

- ADAM, G.; GAMOH, K.; MORRIS, D. G.; DUNCAN, H. Effect of alcohol addition on the movement of petroleum hydrocarbon fuels in soil. *Science of the Total Environment*, v. 286, n. 1–3, p. 15–25, 2002.
- AGAOGU, B.; COPTY, N. K.; SCHEYTT, T.; HINKELMANN, R. Interphase mass transfer between fluids in subsurface formations: A review. *Advances in Water Resources*, v. 79, p. 162–194, 2015.
- AGARWAL, A.; LIU, Y. Remediation technologies for oil-contaminated sediments. *Marine Pollution Bulletin*, v. 101, n. 2, p. 483–490, 2015.
- AN, H.; WILHELM, W. E.; SEARCY, S. W. Biofuel and petroleum-based fuel supply chain research: A literature review. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, n. 9, p. 3763–3774, 2011.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (Brasil). *Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis*. - Rio de Janeiro, 2016.
- APHA. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21. ed. Washington: APHA, 2005.
- ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2004. Interaction profile for benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes (BTEX) . Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. 2004. p. 154.
- ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *The Priority List of Hazardous Substances*. Atlanta, GA, October, 2015. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/spl/resources/index.html>>.
- BEAR, J. *Dynamics of Fluids in Porous Media*. New York: American Elsevier Pub. Co, 1972. 764 p.
- BEAR, J.; RYZHIK, V. On the displacement of NAPL lenses and plumes in a phreatic aquifer. *Transport In Porous Media*, v. 33, n. 3, p. 227–255, 1998.
- BECKER, D. R.; MOSELEY, C.; LEE, C. A supply chain analysis framework for assessing state-level forest biomass utilization policies in the United States. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, n. 4, p. 1429–1439, 2011.
- BERGMANN, J. C. et al. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 21, p. 411–420, 2013.
- BP. Statistical Review of World Energy. *BP Statistical Review of World Energy*. Londres (UK): BP, 2016. Disponível em: <<https://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy->

[economics/statistical-review-2016/bp-statistical-review-of-world-energy-2016-full-report.pdf](http://economics/statistical-review-2016/bp-statistical-review-of-world-energy-2016-full-report.pdf)>.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA. Resolução nº 460, de 30 de dezembro de 2013 (Altera a Resolução CONAMA no 420/2009 (altera o prazo do art. 8o, e acrescenta novo parágrafo). Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo qu. Diário Oficial da União no 249, de 30/12/2009, p. 81–84, 2009a.

BRASIL. Lei Federal no 11.097, de 14 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis no 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras prov. Diário Oficial da União, Seção 1 de 14/01/2005, n. 1, p. 8, 2005.

BRASIL. Lei no 13.033, de 24 de setembro de 2014. Dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado com o consumidor final; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, e 8.723, de 28 de outubro de 1993; revoga dispositivos da Lei. Diário Oficial da União, Brasília, Seção 1 - 25/09/2014, v. 65, p. 48, 2014a.

BRASIL. Lei no 13.263, de 23 de março de 2016. Altera a Lei no 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. Diário Oficial da União, Brasília, Seção 1 - 24/03/2016, 2016.

BRASIL. Portaria Interministerial no 9 de 7 de outubro de 2014. Lista Nacional De Agentes Cancerígenos Para Humanos (LINACH). Diário Oficial da União, n. 194, Brasília, 8/10/2014, p.140., 2014b.

BRASIL. Resolução CNPE no 6, de 16 de setembro de 2009. Estabelece em cinco por cento, em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, de acordo com o disposto no art. 2º da Lei no 11.097, de 2005. Diário Oficial da União, Brasília, Seção 1 - 26/10/2009, 2009b.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução no 237 , de 22 de dezembro de 1997. Dispõe sobre a revisão e complementação dos procedimentos e critérios utilizados para o licenciamento ambiental. n. 1, p. 30841–30843, 1997.

BRUSSEAU, M. L. Factors influencing the transport and fate of contaminants in the subsurface. *Journal of Hazardous Materials*, v. 32, n. 2–3, p. 137–143, 1992.

BUHAUG, H.; URDAL, H. An urbanization bomb? Population growth and social disorder in cities. *Global Environmental Change*, v. 23, n. 1, p. 1–10, 2013.

CARDOSO, Fabrício Bueno da Fonseca. *Análise Química, Mineralógica e Micromorfológica de Solos Tropicais Colapsíveis e o Estudo da Dinâmica do Colapso*. 1995. 139 f. Dissertação (Mestrado em Geotecnia), Universidade de Brasília, Brasília, 1995.

CARDOSO, Larissa da Silva Paes. *Estudo do transporte de poluentes imiscíveis em solos*. 2011. 149 f. Tese (Doutorado em Energia e Ambiente) - Programa de Pós-Graduação em energia e ambiente, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

CARDOSO, L. S. P.; MACHADO, S. L.; OLIVEIRA, I. B.; DE LIMA, J. M. A. H. Determinação experimental da permeabilidade efetiva de fluidos imiscíveis em sistemas bifásicos. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SOLOS NÃO SATURADOS, VII., 2011, Pirenópolis - GO / Goiânia, v. 1, p. 29–38, 2011.

CARVALHO, J. C.; GIRITANA, G. F. N.; MACHADO, S. L.; MASCARENHA, M. M. A.; DA SILVA, F. C. *Solos não saturados no contexto geotécnico / José Camapum de Carvalho ... [et al.] orgs..* – São Paulo: Associação Brasileira de Mecânica dos Solos e Engenharia Geotécnica. xxxvi, 759 p.: il.; 22 cm. 2015.

CASTANHEIRA, E. G.; GRISOLI, R.; FREIRE, F.; PECORA, V.; COELHO, S. T. Environmental sustainability of biodiesel in Brazil. *Energy Policy*, v. 65, p. 680–691, 2014.

CCME. Canadian Council Ministers of the Environment. *Canada-wide standards for petroleum hydrocarbons (PHC) in soil*. Canadian Council Ministers of the Environment, p. 1–10, 2014. Disponível em: <[http://www.ccme.ca/files/Resources/csm/phc\\_cws/PN\\_1516\\_PHC\\_CWS\\_2014\\_Progress\\_Rpt\\_1.0\\_e.pdf](http://www.ccme.ca/files/Resources/csm/phc_cws/PN_1516_PHC_CWS_2014_Progress_Rpt_1.0_e.pdf)>. Acesso em: 21 jul 2016.

CETESB. Companhia Ambiental Do Estado De São Paulo. *Relação de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo. Texto explicativo*, 2014. p. 1689–1699, 2015. Disponível em: <<http://areascontaminadas.cetesb.sp.gov.br/relacao-de-areas-contaminadas/>>. Acesso em: 31 mai 2016.

CFSEMG. Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais. *Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais*. 5. ed. Lavras, 359 p., 1999.

CHEN, K.; ZHAN, H.; ZHOU, R. Subsurface solute transport with one-, two-, and three-dimensional arbitrary shape sources. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 190, p. 44–57, 2016.

CHEN, Y. D.; BARKER, J. F.; GUI, L. A strategy for aromatic hydrocarbon bioremediation under anaerobic conditions and the impacts of ethanol: A microcosm study. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 96, n. 1–4, p. 17–31, 2008.

CHO, J.; ANNABLE, M. D.; RAO, P. S. C. Measured mass transfer coefficients in porous media using specific interfacial area. *Environmental Science and Technology*, v. 39, n. 20, p. 7883–7888, 2005.

CHUNG, M. K.; HU, R.; CHEUNG, K. C.; WONG, M. H. Pollutants in Hong Kong soils: Polycyclic aromatic hydrocarbons. *Chemosphere*, v. 67, n. 3, p. 464–473, 2007.

COATES, M.; CONNELL, D. W.; BARRON, D. M. Aqueous Solubility and Octan-1-ol-Water Partition Coefficients of Aliphatic Hydrocarbons. *Environmental Science & Technology*, v. 19, n. 7, p. 628–32, 1985.

CORSEUIL, H. X.; KAIPPER, B. I. A.; FERNANDES, M. Cosolvency effect in subsurface systems contaminated with petroleum hydrocarbons and ethanol. *Water Research*, v. 38, n. 6, p. 1449–1456, 2004.

COSTA, A. O.; OLIVEIRA, L. B.; LINS, M. P. E.; SILVA, A. C. M.; ARAUJO, M. S. M.; PEREIRA JR., A. O.; ROSA, L. P. Sustainability analysis of biodiesel production: A review on different resources in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 27, p. 407–412, 2013.

CREMONEZ, P. A.; FEROLDI, M.; NADALETI, W. C.; DE ROSSI, E.; FEIDEN, A.; DE CAMARGO, M. P.; CREMONEZ, F. E.; KLAJN, F. F. Biodiesel production in Brazil: Current scenario and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 42, p. 415–428, 2015.

D'AGOSTINHO, A.; FLUES, M. Determinação do coeficiente de distribuição (Kd) de benzo(a)pireno em solo por isotermas de sorção. *Quimica Nova*, v. 29, n. 4, p. 657–661, 2006.

DAMASO, M. C. T.; MACHADO, C. M. M.; RODRIGUES, D. S.; BELEM, S. G.; SALUM, T. F. C. Bioprocesses for biofuels: an overview of the Brazilian case. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, v. 1, p. 1–8, 2014.

DE SOUSA, C. Contaminated sites: the Canadian situation in an international context. *Journal of environmental management*, v. 62, n. 2, p. 131–154, 2001.

DELGADO, Carlos Wilfredo Carrillo. *Desenvolvimento de um Equipamento para o Estudo da Permeabilidade Efetiva em Meios Multifásicos*. 2001. 273 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

DELSHAD, M.; POPE, G. A. Comparison of the three phase oil relative permeability models. *Transport in Porous media*, v. 4, p. 59–83, 1989.

DEMELLO, J. A.; CARMICHAEL, C. A.; PEACOCK, E. E.; NELSON, R. K.; AREY, J. S.; REDDY, C. M. Biodegradation and environmental behavior of biodiesel mixtures in the sea: An initial study. *Marine Pollution Bulletin*, v. 54, n. 7, p. 894–904, 2007.

DEMIRBAS, A. Thermal degradation of fatty acids in biodiesel production by supercritical methanol. *Energy Exploration & Exploitation*, v. 25, n. 1, p. 63–70, 2007.

DICARLO, D. A. .; SAHNI, A. .; BLUNT, M. J. The Effect of Wettability on Three-Phase Relative Permeability. *Transport in Porous Media*, v. 39, p. 347–366, 2000.

DUARTE, M. N.; CURI, N.; PÉREZ, D. V.; KÄMPF, N.; CLAESSEN, M. E. C. Mineralogia, química e micromorfologia de solos de uma microbacia nos tabuleiros costeiros do Espírito Santo. *Pesquisa Agropecuaria Brasileira*, v. 35, n. 6, p. 1237–1250, 2000.

EC. European Commission. Directive 2006/118/EC of the European Parliament and of the Council of 12 December 2006 on the protection of groundwater against pollution and deterioration. Official Journal of the European Union, v. 19, n. L372, p. 19–31, 2006.

EEA. European Environment Agency. *Progress in management of contaminated sites*, 2011. Disponível em: <<http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/progress-in-management-of-contaminated-sites-3/assessment>>. Acesso em: 31 mai 2016.

EIA. U.S. Energy Information Administration. *Monthly Biodiesel Production Report*. p. 10, 2017. Disponível em: <<http://www.eia.gov/biofuels/biodiesel/production/>>. Acesso em: 12 jan 2017.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). *Manual de métodos de análise de solo* / Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Rio de Janeiro: [s.n.], 1997. v. 2.

ERICKSON, A. J.; GULLIVER, J. S.; ARNOLD, W. A.; BREKKE, C.; BREDAL, M. Abiotic Capture of Stormwater Nitrates with Granular Activated Carbon. *Environmental Engineering Science*, v. 33, n. 5, 2016.

ERICSSON, K.; HUTTUNEN, S.; NILSSON, L. J.; SVENNINGSSON, P. Bioenergy policy and market development in Finland and Sweden. *Energy Policy*, v. 32, n. 15, p. 1707–1721, 2004.

FAKSNESS, L. G.; BRANDVIK, P. J.; SYDNES, L. K. Composition of the water accommodated fractions as a function of exposure times and temperatures. *Marine Pollution Bulletin*, v. 56, n. 10, p. 1746–1754, 2008.

FEAM. Fundação Estadual do Meio Ambiente de Minas Gerais (FEAM-MG). *Inventário de áreas contaminadas de Minas Gerais*. Belo Horizonte, MG, 2015. Disponível em: <[http://www.feam.br/images/stories/declaracoes\\_ambientais/GESTAO\\_AREAS\\_CONTAMINADAS/Inventário\\_AC\\_2015.pdf](http://www.feam.br/images/stories/declaracoes_ambientais/GESTAO_AREAS_CONTAMINADAS/Inventário_AC_2015.pdf)>.

FERREIRA, M. M.; FERNANDES, B.; CURI, N. Influência da mineralogia da fração argila nas propriedades físicas de Latossolos da região sudeste do Brasil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 23, n. 1, p. 515–524, 1999.

FETTER, C. W. *Contaminant hydrogeology*. Waveland Pr Inc; 2 ed., 500 p., 1999.

FREEZE, R. A. ; CHERRY, J. A. *Groundwater*. Michigan: Prentice-Hall; 604p., 1979.

FROLLINI, E.; PISCITELLI, D.; VERGINELLI, I.; BACIOCCHI, R.; PETITTA, M. A Methodological Approach to Assess the Dissolution of Residual LNAPL in Saturated Porous

Media and Its Effect on Groundwater Quality: Preliminary Experimental Results. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 227, n. 10, p. 379, 2016.

GELLER, J. T.; HUNT, J. R. Mass transfer From Nonaqueous Phase Organic Liquids in Water-Saturates Porous Media. *Water Resources Research*, v. 29, n. 4, p. 833–845, 1993.

GORCHAROENWAT P.; PIYATIRATITIVORAKUL S.; PENGPRECHA S. Effects of Temperature and Water Soluble Fraction of Palm Biodiesel and Diesel Fuel on Hatchability and Survival of First Stage Larvae of *Macrobrachium rosenbergii*. *Environment Asia*, v. 8, n. 1, p. 61–67, 2015.

GUIGARD, S. E.; STIVER, W. H.; ZYTNER, R. G. Retention capacities of immiscible chemicals in unsaturated soils. *Water, Air, & Soil Pollution*, n. 89, p. 277–289, 1996.

HEERMANN, S. E.; POWERS, S. E. Modeling the partitioning of BTEX in water-reformulated gasoline systems containing ethanol. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 34, n. 4, p. 315–341, 1998.

HOLLEBONE, B. P.; FIELDHOUSE, B.; LANDRIAULT, M. Aqueous solubility, dispersability and toxicity of biodiesels. *International Oil Spill Conference*, v. 2008, n. 1, p. 929–936, 2008.

HORVATH, A. L. *Halogenated Hydrocarbons*. New York: Marcel Dekker, 289 p., 1982.

HULING, S. G.; WEAVER, J. W. Dense Nonaqueous Phase Liquids. *Ground Water Issue*, p. 1–18, 1991.

HWANG, S. I.; LEE, K. P.; LEE, D. S.; POWERS, S. E. Effects of fractional wettability on capillary pressure-saturation-relative permeability relations of two-fluid systems. *Advances in Water Resources*, v. 29, n. 2, p. 212–226, 2006.

IARC. International Agency for Research on Cancer. *Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures*. International Agency for Research on Cancer, v. 92, p. 1–868, 2010.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE (Brasil). *Manual Técnico de pedologia*. 3. ed. Rio de Janeiro. 316 p., 2015.

IRVINE, G. V.; MANN, D. H.; SHORT, J. W. Multi-year persistence of oil mousse on high energy beaches distant from the Exxon Valdez spill origin. *Marine Pollution Bulletin*, v. 38, n. 7, p. 572–584, 1999.

IRWIN, R. J.; VAN MOUWERIK, M.V.; STEVENS, L.; SEESE, M.D.; BASHAM, W. *Environmental contaminants encyclopedia entry on xylenes (in general)*. National Park Service, v. 1, p. 66, 1998. Disponível em: <[www.nature.nps.gov/hazardssafety/toxic/xylenes.pdf](http://www.nature.nps.gov/hazardssafety/toxic/xylenes.pdf)>. Acesso em: 31 jan 2017.

JARDIM, W. F. Medição e interpretação de valores do potencial redox (EH) em matrizes ambientais. *Química Nova*, v. 37, p. 1233–1235, 2014.

KAYA, A.; FANG, H. Y. The effects of organic fluids on physicochemical parameters of fine-grained soils. *Canadian Geotechnical Journal*, v. 37, p. 943–950, 2000.

KER, J. C. Latossolos do Brasil: uma revisão. *Geonomos*, v. 5, n. 1, p. 17–40, 1998.

KIM, T.; CHRYSIKOPOULOS, V. Dissolution in Saturated Porous Media of Contamination Z (a). *Water Resour. Res.*, v. 35, n. 2, p. 449–459, 1999.

KROP, H. B. et al. n-Octanol-water partition coefficients, aqueous solubilities and Henry's law constants of fatty acid esters. *Chemosphere*, v. 34, n. 1, p. 107–119, 1997.

LAGREGA, M. D.; BUCKINGHAM, P. L. ; EVANS, J. C. *Hazardous Waste Management*. New York: McGraw Hill, Waveland Press Inc. 2. ed. 1202 p., 2010.

LEE, C.-K.; CHAO, H.-P.; LEE, J.-F. Effects of organic solutes properties on the volatilization processes from water solutions. *Water research*, v. 38, n. 2, p. 365–374, 2004.

LESSARD, R. R.; DEMARCO, G. The significance of oil spill dispersants. *Spill Science and Technology Bulletin*, v. 6, p. 59–68, 2000.

LYMAN, W. J.; REEHL, W. F.; ROSENBLATT, D. H. *Handbook of Chemical Property Estimation Methods- Environmental Behavior of Organic Compounds*. Washington: American Chemical Society, 960 p., 1990.

MA, J.; RIXEY, W. G.; ALVAREZ, P. J. J. Microbial processes influencing the transport, fate and groundwater impacts of fuel ethanol releases. *Current Opinion in Biotechnology*, v. 24, n. 3, p. 457–466, 2013.

MA, Y.; ZHENG, X.; ANDERSON S.H.; LU, J.; FENG, X. Diesel oil volatilization processes affected by selected porous media. *Chemosphere*, v. 99, p. 192–198, 2014.

MA, Y.; LI, Y.; ANDERSON S.H.; ZHENG, X.; FENG, X.; GAO, P. Diesel oil infiltration in soils with selected antecedent water content and bulk density. *Journal of Central South University*, v. 23, n. 8, p. 1924–1930, 2016.

MALK, V.; TEJERA, E. B.; SIMPANEN, S.; DAHL, M.; MÄKELÄ, R.; HÄKKINEN, J.; KIISKI, A.; PENTTINEN, O. NAPL migration and ecotoxicity of conventional and renewable fuels in accidental spill scenarios. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 21, n. 16, p. 9861–9876, 2014.

MARINELLI, F.; DURNFORD, D. S. LNAPL Thickness in Monitoring Wells Considering Hysteresis and Entrapment. *Ground Water*, v. 34, n. 3, 1996.

MASROURI, F. .; BICALHO, K. V. .; KAWAI, K. Hydraulic testing in unsaturated soils. *Geotechnical and Geological Engineering*, v. 26, p. 691–704, 2008.

MATOS, A. T. *Disposição de águas residuárias no solo e sistemas alagados construídos*. Belo Horizonte: Apostila de aula, 2015.

MATOS, A. T. *Qualidade do meio físico ambiental: práticas de laboratório*. Viçosa: Editora UFV, 150 p., 2012.

MATOS, A. T.; FONTES, M. P. F; COSTA, L. M.; MARTINEZ, M. A. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. *Environmental Pollution*, v. 111, n. 3, p. 429–435, 2001.

MATSUMOTO, N.; SANO, D.; ELDER, M. Biofuel initiatives in Japan: Strategies, policies, and future potential. *Applied Energy*, v. 86, n. SUPPL. 1, p. S69–S76, 2009.

MAZZUCO, L. M. *Atenuação natural de hidrocarbonetos aromáticos em aquíferos contaminados com óleo diesel*. 2004. 86 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

MERCER, J. W.; COHEN, R. M. A review of immiscible fluids in the subsurface: Properties, models, characterization and remediation. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 6, n. 2, p. 107–163, 1990.

MILLER, N. J.; MUDGE, S. M. The effect of biodiesel on the rate of removal and weathering characteristics of crude oil within artificial sand columns. *Spill Science & Technology Bulletin*, v. 4, n. 1, p. 17–33, 1997.

MITRE, T.; LEÃO, M. M. D.; ALVARENGA, M. C. N. Tratamento de águas contaminadas por diesel/biodiesel utilizando processo Fenton. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 17, n. 2, p. 129–136, 2012.

MOURAD, A. L. .; WALTER, A. The energy balance of soybean biodiesel in Brazil: a case study. *Biofuels, Bioproducts and Biorefinery*, v. 5, p. 185–197, 2011.

NADIM, F.; ZACK, P.; HOAG, G. E.; LIU, S.; CARLEY, R. J. Non-Uniform Regulations of Underground Storage Tanks in the United States Calls for a National-Scale Revision. *Spill Science & Technology Bulletin*, v. 6, n. 5, p. 341–348, 2001.

NAM, K.; RODRIGUEZ, W.; KUKOR, J. J. Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction. *Chemosphere*, v. 45, n. 1, p. 11–20, 2001.

NAMBI, I. M.; POWERS, S. E. Mass transfer correlations for nonaqueous phase liquid dissolution from regions with high initial saturations. *Water Resour. Res.*, v. 39, n. 2, p. 1030, 2003.

NEWELL, C. J. ACREE, D. A.; RANDALL, R. R.; HULING, S. G. Light Nonaqueous Phase Liquids. *Ground Water Issue*, p. 1–28, 1995.

O'REILLY, K. T.; MAGAW, R. I.; RIXEY, W. G. Predicting the effect of hydrocarbon and hydrocarbon-impacted soil on groundwater. *American Petroleum Institute*, n. 14, p. 1–14, 2001.

OKAMOTO, K.; WATANABE, N.; HAGIMOTO, Y.; MIWA, K.; OHTANI, H. Changes in evaporation rate and vapor pressure of gasoline with progress of evaporation. *Fire Safety Journal*, v. 44, n. 5, p. 756–763, 2009.

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

OOSTROM, M.; WHITE, M. D.; LENHARD, R. J.; VAN GEEL, P. J.; WIETSMA, T. W. A Comparison of Models Describing Residual NAPL Formation in the Vadose Zone. *Vadose Zone Journal*, v. 4, n. 1, p. 163, 2005.

OOSTROM, M.; TRUEX, M. J.; RICE, A. K.; JOHNSON, C. D.; CARROLL, K. C.; BECKER, D. J.; SIMON, M. A. Estimating the Impact of Vadose Zone Sources on Groundwater to Support Performance Assessment of Soil Vapor Extraction. *Groundwater Monitoring and Remediation*, v. 34, n. 2, p. 71–84, 2014.

OOSTROM, M.; DANE, J. H.; WIETSMA, T. . Removal of carbon tetrachloride from a layered porous medium by means of soil vapour extraction enhanced by desiccation and water table reduction. *Vadose Zone Journal*, v. 4, p. 1170–1182, 2005.

OOSTROM, M.; HOFSTEE, C.; WIETSMA, T. W. Behavior of a Viscous LNAPL Under Variable Water Table Conditions. *Soil and Sediment Contamination*, v. 15, n. 6, p. 543–564, 2006.

OOSTROM, M.; LENHARD, R. J. Comparison of relative permeability-saturation-pressure parametric models for infiltration and redistribution of a light nonaqueous-phase liquid in sandy porous media. *Advances in Water Resources*, v. 21, n. 2, p. 145–157, 1998.

OPEC. Organization of the Petroleum Exporting Countries. *Annual Statistical Bulletin*. OPEC (2015). . Viena: Organization of the Petroleum Exporting Countries, 120 p., 2015. Disponível em:  
<[http://www.opec.org/opec\\_web/static\\_files\\_project/media/downloads/publications/ASB2015.pdf](http://www.opec.org/opec_web/static_files_project/media/downloads/publications/ASB2015.pdf)>.

OWSIANIAK, M.; CHRZANOWSKI, L.; SZULC, A.; STANIEWSKI, J.; OLSZANOWSKI, A.; OLEJNIK-SCHMIDT, A. K.; HEIPIEPER, H. J. Biodegradation of diesel/biodiesel blends by a consortium of hydrocarbon degraders: Effect of the type of blend and the addition of biosurfactants. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 3, p. 1497–1500, 2009.

PARKER, J. C. Multiphase flow and transport in porous media. *Reviews of Geophysics*, v. 27, n. 3, p. 311–328, 1989.

PASQUALINO, J. C.; MONTANÉ, D.; SALVADÓ, J. Synergic effects of biodiesel in the biodegradability of fossil-derived fuels. *Biomass and Bioenergy*, v. 30, n. 10, p. 874–879, 2006.

PIWONI, M. D.; KEELEY, J. W. Basic concepts of contaminant sorption at hazardous waste sites. *Ground Water Issue -EPA/540/4-90/053*, p. 1–25, 1990.

POON, R.; CHU, I.; VALLI, V. E.; GRAHAM, L.; YAGMINAS, A.; HOLLEBONE, B.; RIDEOUT, G.; FINGAS, M. Effects of three biodiesels and a low sulfur diesel in male rats - A pilot 4-week oral study. *Food and Chemical Toxicology*, v. 45, n. 10, p. 1830–1837, 2007.

POWERS, S. E. ; ABRIOLA, L. M. ; WEBER, W. J. An experimental investigation of nonaqueous phase liquid dissolution in saturated subsurface systems: Steady state mass transfer rates. *Water Resources Research*, v. 28, n. 10, p. 2691–2705, 1992.

POWERS, S. E.; NAMBI, I. M.; CURRY, G. W. Non-aqueous phase liquid dissolution in heterogeneous systems: Mechanisms and a local equilibrium modeling approach. *Water Resources Research*, v. 34, n. 12, p. 3293, 1998.

RAMOS, D. T.; DA SILVA, M. L. B.; NOSSA, C. W.; ALVAREZ, P. J. J.; CORSEUIL, H. X. Assessment of microbial communities associated with fermentative-methanogenic biodegradation of aromatic hydrocarbons in groundwater contaminated with a biodiesel blend (B20). *Biodegradation*, v. 25, n. 5, p. 681–691, 2014.

RISER-ROBERTS, E. *Remediation of Petroleum Contaminated Soils: Biological, Physical, and Chemical Processes*. Boca Raton: CRC Press, 1. ed., 1998, 542 p.

RODRIGUES, R. V.; MIRANDA-FILHO, K. C.; GUSMÃO, E. P.; MOREIRA, C. B.; ROMANO, L. A.; SAMPAIO, L. A. Deleterious effects of water-soluble fraction of petroleum, diesel and gasoline on marine pejerrey *Odontesthes argentinensis* larvae. *Science of the Total Environment*, v. 408, n. 9, p. 2054–2059, 2010.

RODRIGUES, S. M.; PEREIRA, M. E.; DA SILVA, E. F.; HURSTHOUSE, A. S.; DUARTE, A. C. A review of regulatory decisions for environmental protection: Part I - Challenges in the implementation of national soil policies. *Environment International*, v. 35, n. 1, p. 202–213, 2009.

ROSALES, R. M.; MARTÍNEZ-PAGÁN, P.; FAZ, A.; BECH, J. Study of subsoil in former petrol stations in SE of Spain: Physicochemical characterization and hydrocarbon contamination assessment. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 147, p. 306–320, 2014.

ROUSSEAU, M.; CUSHMAN, D.; KLEPPER, G. *Pragmatic TPH Screening Values for LNAPL Mobility - Where Does Csat Fit In?* n. 734, p. 10, 2012. Disponível em: <<https://www.michigan.gov/documents/deq/deq-rrd-CSI->

Acesso em: 13 dez 2016.

ROWE, R. K.; QUIGLEY, R. M.; BRACHMAN, R. W. I.; BOOKER, J. R. *Barrier Systems for Waste Disposal Facilities*. CRC Press, 2. ed., 2004, 587 p.

SARKAR, D.; FERGUSON, M.; DATTA, R.; BIRNBAUM, S. Bioremediation of petroleum hydrocarbons in contaminated soils: Comparison of biosolids addition, carbon supplementation, and monitored natural attenuation. *Environmental Pollution*, v. 136, n. 1, p. 187–195, 2005.

SCHWILLE, F. Migration of Organic Fluids Immiscible with Water in the Unsaturated Zone. In: YARON B., DAGAN G., GOLDSHMID J. (eds) *Pollutants in Porous Media. The Unsaturated Zone Between Soil Surface and Groundwater*. Berlin: Springer-Verlag, vol 47, 1984. p. 27–48.

SCHWILLE, F.; PANKOW, J. F. *Dense Chlorinated Solvents in Porous and Fractured Media: Model Experiments*. Chelsea, MI: Lewis Publishers, 1988. 146 p.

SERRANO, A.; GALLEGO, M.; GONZÁLEZ, J. L. Assessment of natural attenuation of volatile aromatic hydrocarbons in agricultural soil contaminated with diesel fuel. *Environmental Pollution*, v. 144, n. 1, p. 203–209, 2006.

SEYEDABBASI, M. A.; FARTHING, M. W.; IMHOFF, P. T.; MILLER, C. T. The influence of wettability on NAPL dissolution fingering. *Advances in Water Resources*, v. 31, n. 12, p. 1687–1696, 2008.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B. Development of biodiesel from karanja, a tree found in rural India. *Fuel*, v. 87, n. 8–9, p. 1740–1742, 2008.

SIMANTIRAKI, F.; AIVALIOTI, M.; GIDARAKOS, E. Implementation of an image analysis technique to determine LNAPL infiltration and distribution in unsaturated porous media. *Desalination*, v. 248, n. 1–3, p. 705–715, 2009.

SINGH, S. P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, n. 1, p. 200–216, 2010.

STEPHENS, D. B. *Vadose Zone Hydrology*. Boca Raton: CRC Press – Taylor & Francis Group, 1 ed, 1995. 347 p.

TAHHAN, R. A. et al. Enhancing the biodegradation of total petroleum hydrocarbons in oily sludge by a modified bioaugmentation strategy. *International Biodeterioration and Biodegradation*, v. 65, n. 1, p. 130–134, 2011.

TAYLOR, L. T.; JONES, D. M. Bioremediation of coal tar PAH in soils using biodiesel. *Chemosphere*, v. 44, n. 5, p. 1131–1136, 2001.

USEPA. (United States Environmental Protection Agency) - *Batch-type procedures for estimating soil adsorption of chemicals*. Report, n. 87, p. 105 pp., 1992.

USEPA. United States Environmental Protection Agency (US-EPA). *Contaminant specific fact sheets, volatile organic chemicals—technical* version: U.S. Environmental Protection Agency EPA 811- F-95-004-T. 1995.

USEPA. United States Environmental Protection Agency (US-EPA). *Regional Screening Level (RSL)*. p. 1–11, 2016a.

USEPA. United States Environmental Protection Agency (USEPA). *Semi annual Report Of UST Performance Measures*. 2016. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ust/cleaning-underground-storage-tank-ust-releases>>. 2016b.

VAN GEEL, P. J.; SYKES, J. . Hydrology Laboratory and model simulations of a LNAPL spill in a 2 . Comparison of laboratory and model results. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 17, p. 27–53, 1994.

VROM. (Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment). *Soil Remediation Circular*. n. 1, p. 1–76, 2013.

WANG, Y.; SHAO, M. Infiltration characteristics of non-aqueous phase liquids in undisturbed loessal soil cores. *Journal of Environmental Sciences*, v. 21, n. 10, p. 1424–1431, 2009.

WHITTIG, L. D.; ALLARDICE, W. R. *X-Ray Diffraction Techniques. Methods of Soil Analysis - Part 1. Physical and Mineralogical Methods*. Madison, WI: American Society of Agronomy, Inc. and Soil Science Society of America, Inc., 1986. p. 331–362.

WILLIAMS, S. D.; LADD, D. E.; FARMER, J. J. *Fate and Transport of Petroleum Hydrocarbons in Soil and Ground Water at Big South Fork National River and Recreation Area, Tennessee and Kentucky, 2002-2003*. U. S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2005-5104, p. 1–29, 2006. Disponível em: <<http://pubs.usgs.gov/sir/2005/5104/>>. Acesso em: 31 jan 2017.

WIPFLER, E. L.; NESS, M.; BREEDVELD, G. D.; MARSMAN, A.; VAN DER ZEE, S. E. A. T. M. Infiltration and redistribution of LNAPL into unsaturated layered porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 71, n. 1–4, p. 47–66, 2004.

YAAKOB, Z.; NARAYANAN, B. N.; PADIKKAPARAMBIL, S.; UNNI K., S.; AKBAR, M. P. A review on the oxidation stability of biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 35, p. 136–153, 2014.

YASSINE, M. H.; WU, S.; SUIDAN, M. T.; VENOSA, A. D. Aerobic Biodegradation Kinetics and Mineralization of Six Petrodiesel / Soybean-Biodiesel Blends. *Environmental Science and technology*, v. 47, p. 4619–4627, 2013.

YASSINE, M. H.; WU, S.; SUIDAN, M. T.; VENOSA, A. D. Microtox aquatic toxicity of petrodiesel and biodiesel blends: The role of biodiesel's autoxidation products. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 31, n. 12, p. 2757–2762, 2012a.

YASSINE, M. H.; WU, S.; SUIDAN, M. T.; VENOSA, A. D. Partitioning behavior of petrodiesel/biodiesel blends in water. *Environmental Science and Technology*, v. 46, n. 14, p. 7487–7494, 2012b.

YONG, R. N. .; MOHAMED, A. M. O. .; WARKENTIN, B. P. *Principles of Contaminant Transport in Soils*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers. 1. ed., 1992. 327 p.

ZHANG, B.; SHAO, M. Effect of initial soil water content on crude oil infiltration into soils. *Transactions of the CSAE (em chinês)*, v. 23, n. 3, p. 9–13, 2010.

ZHONG, L.; OOSTROM, M. LNAPL Removal from Unsaturated Porous Media Using Surfactant Infiltration. *Vadose Zone Journal*, v. 11, n. 4, 2012.

ZYTNER, R. G. Sorption of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes to various media. *Journal of Hazardous Materials*, v. 38, n. 1, p. 113–126, 1994.

ZYTNER, R. G.; BISWAS, N.; BEWTRA, J. K. Retention capacity of dry soils for NAPLS. *Environmental Technology*, v. 14, p. 1073–1080, 1993.

## 8 ANEXOS

## **Anexo I – Laudos técnicos das análises físicas e químicas dos Latossolos**



# Universidade Federal de Viçosa

Departamento de Solos  
 Av. Peter Henry Rolfs s/n - Campus Universitário  
 CEP: 36.570-900 - Viçosa - MG  
 Telefone/Fax: (31) 3899-1064/3899-2637



## Laboratório de Análise de Solo, Tecido Vegetal e Fertilizante

**Solicitação Nº:** 202/2016 **Entrada:** 17/10/2016 **Saída:** 19/10/2016  
**Cliente:** Antonio Teixeira de Matos **Endereço:** Av. Bias Fortes, 1122 Apto. 57 **Bairro:** Lourdes  
**Cidade:** Belo Horizonte - MG **CEP:** 30170-014 **Município:**  
**Telefone:** (31)3567-2213 **Valor:** 30,00 **Identificação:**

### Resultados de Análise Física do Solo

Nº Laboratório	Referência do Cliente	Areia grossa	Areia fina	Silte	Argila	(1) Classificação textural	(2) Tipo de solo
		kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg		
1384	4496	0,220	0,135	0,083	0,562	Argila	3
1385	4497	0,293	0,038	0,159	0,510	Argila	3
-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-

Nº Laboratório	CRA (-6 kPa)	CRA (-8 kPa)	CRA (-10 kPa) MT	CRA (-10 kPa) CP	CRA (-30 kPa)	CRA (-60 kPa)	CRA (-100 kPa)	CRA (-300 kPa)	CRA (-1.500 kPa)
	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg
1384	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1385	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Nº Laboratório	ADA	EU	Dp	Ds	PT	Mi	Ma	CE	K <sub>0</sub>
	kg/kg	kg/kg	g/cm <sup>3</sup>	g/cm <sup>3</sup>	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	μS/cm	cm/min
1384	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1385	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

(1) SBCS

ADA - Argila Dispersa em Água

EU - Equivalente de Umidade

DS - Densidade de Solo

Mi - Microporosidade

CE - Condutividade Elétrica (1:5)

(2) IN SPA/MAPA 02/2008

CRA - Curva de Retenção da Água no Solo (MT - Mesa de Tensão; CP - Câmara de Pressão)

DP - Densidade de Partículas

PT - Porosidade Total (PT = 1 - Ds/Dp)

Ma - Macroporosidade

K<sub>0</sub> - Condutividade Hidráulica

**OBS.:** As amostras são mantidas por 60 dias para contraprova. A amostragem e as informações a respeito das amostras são de responsabilidade do cliente.

Genelício Crusóé Rocha

19-FF-95-13-C3-54-41-7D-2E-7A-87-B5-7D-61-4C-7

Para autenticar o laudo, acesse o site [www.silas.ufv.br](http://www.silas.ufv.br)



# Universidade Federal de Viçosa

Departamento de Solos  
Av. Peter Henry Rolfs s/n - Campus Universitário  
CEP: 36.570-900 - Viçosa - MG  
Telefone/Fax: (31) 3899-1064/3899-2637



## Laboratório de Análise de Solo, Tecido Vegetal e Fertilizante

<b>Solicitação Nº:</b> 683/2016	<b>Entrada:</b> 11/10/2016	<b>Saída:</b> 17/10/2016
<b>Cliente:</b> Antonio Teixeira de Matos	<b>Endereço:</b> Av. Bias Fortes, 1122 Apto. 57	<b>Bairro:</b> Lourdes
<b>Cidade:</b> Belo Horizonte - MG	<b>CEP:</b> 30170-014	<b>Município:</b>
<b>Telefone:</b> (31)3567-2213	<b>Valor:</b> 44,00	<b>Identificação:</b> Rodrigo Schlosser

## Resultados de Análise Química de Solo

Nº Laboratório	Referência do Cliente	pH H <sub>2</sub> O	pH KCl	pH CaCl <sub>2</sub>	P	K	Na	Ca <sup>2+</sup>
					mg/dm <sup>3</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>
4496	Solo 1	4,92	4,10	-	0,0	31	-	0,64
4497	Solo 2	6,20	4,22	-	0,0	7	-	2,59
-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-

Nº Laboratório	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	H + Al	SB	t	T	V	m	ISNa	MO	P-Rem
	cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>	cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>	cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>	cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>	cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>	cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup>	%	%	%	dag/kg	mg/L
4496	0,12	0,50	3,6	0,84	1,34	4,44	18,9	37,3	-	0,26	14,0
4497	0,06	0,00	1,8	2,67	2,67	4,47	59,7	0,0	-	0,78	2,5
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Nº Laboratório	S	B	N	Cu	Mn	Fe	Zn	Cr	Ni	Cd	Pb
	mg/dm <sup>3</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	dag/kg	mg/dm <sup>3</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	mg/dm <sup>3</sup>	mg/dm <sup>3</sup>
4496	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4497	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

pH em água, KCl e CaCl - Relação 1:2,5

Ca<sup>2+</sup> - Mg<sup>2+</sup> - Al<sup>3+</sup> - Extrator: KCl - 1 mol/L

SB = Soma de Bases Trocáveis

T - Capacidade de Troca Catiônica a pH 7,0

m = Índice de Saturação por Alumínio

MO (Mat. Orgânica) = C.Org x 1,724 - Walkley-Black

S - Extrator - Fosfato monocálcico em ácido acético

N - N total - Digestão sulfúrica - Destilação Kjeldhal

P - Na - K - Fe - Zn - Mn - Cu - Cd - Pb - Ni - Cr - Extrator Mehlich-1

H + Al - Extrator Acetato de Cálcio 0,5mol/L - pH 7,0

t - Capacidade de Troca Catiônica Efetiva

V = Índice de Saturação por Bases

ISNa - Índice de Saturação por Sódio

P-rem = Fósforo Remanescente

B - Extrator água quente

**OBS.:** As amostras são mantidas por 60 dias para contraprova. A amostragem e as informações a respeito das amostras são de responsabilidade do cliente.

Reinaldo Bertola Cantarutti

D9-CF-5C-4F-79-10-56-9E-02-0D-ED-9D-5C-31-37-52

Para autenticar o laudo, acesse o site [www.silas.ufv.br](http://www.silas.ufv.br)



## **Anexo II – Certificados de qualidade dos combustíveis.**

**CERTIFICADO DE ENSAIO**

Produto: OLEO DIESEL A S500

Código: 658

Local de Amostragem: TQ 25076F  
Data/ hora Amostragem: 30/03/16 18:00  
Data/ hora Recebimento: 30/03/16 18:18

Laboratório REGAP/OT/QP  
Endereço: Rodovia Fernão Dias Km 427  
Betim/MG  
Telefone:(0XX31) 3529-4420 Fax: (0XX31) 3529-4151

Característica	Método	Especificação	Resultado	Unidade
ASPECTO	D 4176	PASS (1)	PASS	N/A
COR	VIS 000	INAM (2)	INAM	N/A
COR ASTM	D 1500	3,0 max	L1,0	N/A
10% RECUPERADOS	D 86	Anotar	179,1	grau C
50% RECUPERADOS	D 86	245,0 a 310,0	283,3	grau C
85% RECUPERADOS	D 86	360,0 max	350,6	grau C
90% RECUPERADOS	D 86	Anotar	364,7	grau C
ENXOFRE TOTAL	D 4294	500 max	328	mg/kg
MASSA ESPECIFICA A 20 GC	D 4052	815,0 a 865,0	852,0	kg/m <sup>3</sup>
VISCOSIDADE CINEMATICA A 40 GC	D 445	2,0 a 5,0	3,202	mm <sup>2</sup> /s
CORROSIVIDADE AO COBRE 3H 50 GC	D 130	1 max	1	N/A
PONTO DE ENTUPIAMENTO	D 6371	12 max	-1	grau C
CINZAS	D 482	0,010 max	<0,0010	% massa
RCR NOS 10% FINAIS DA DESTILACAO	D 524	0,25 max	0,09	% massa
INDICE DE CETANO CALCULADO	D 4737	45,0 min	45,2	N/A
TEOR DE AGUA	D 6304	500 max	68	mg/kg
PONTO DE FULGOR	D 56	38,0 min	48,5	grau C
CONDUTIVIDADE ELETRICA	D 2624	25 min (3)	110	pS/m
TEMPERATURA OBSERVADA	D 2624	Anotar	22,0	grau C
NÚMERO DO LACRE	PE LACRE	Anotar	5920,9721	N/A

Data de Emissão: 31/03/2016 03:13:18

Página: 1 de 2

Os resultados deste Certificado de Ensaio referem-se à amostra acima especificada.  
Este certificado só pode ser reproduzido integralmente com a autorização do responsável pelo seu conteúdo.

Original Assinado Por:

Responsável:  
Elisa Mara Silva Moraes de Oliveira  
CRQ: N° 02202821

**CERTIFICADO DE ENSAIO**

Produto: OLEO DIESEL A S500

Código: 658

Local de Amostragem: TQ 25076F  
Data/ hora Amostragem: 30/03/16 18:00  
Data/ hora Recebimento: 30/03/16 18:18

Laboratório REGAP/OT/QP  
Endereço: Rodovia Fernão Dias Km 427  
Betim/MG  
Telefone:(0XX31) 3529-4420 Fax: (0XX31) 3529-4151

Característica	Método	Especificação	Resultado	Unidade
----------------	--------	---------------	-----------	---------

**Notas:**

- Todos os limites especificados são valores absolutos de acordo com a norma ASTM E 29.
  - Cor Vermelha - Corante adicionado na entrega do Produto.
  - RESOLUÇÃO ANP nº50 DE 23 DEZEMBRO DE 2013 - DOU 24.12.13.
  - Atende a Resolução ANP Nº 69, de 23 de dezembro de 2014.
  - Resolução ANP nº 13/2015.
- (1) PASS(PASSA)=Limpido e isento de impurezas.  
(2) INAM = Incolor a amarelada, isenta de corantes.  
(3) Aditivo melhorador de condutividade elétrica adicionado na concentração de 2,0 mg/L.

Data de Emissão: 31/03/2016 03:13:18

Página: 2 de 2

Os resultados deste Certificado de Ensaio referem-se à amostra acima especificada.

Este certificado só pode ser reproduzido integralmente com a autorização do responsável pelo seu conteúdo.

Original Assinado Por:

Responsável:  
Elisa Mara Silva Moraes de Oliveira  
CRQ: Nº 02202821



# CERTIFICADO DA QUALIDADE

Nº 045.16 – 31.MARÇO.2016

FC-BIO-002 versão 00

Laboratório cadastrado na ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis)

Cadastro: 006- Processo ANP: 48600.001004/2009-19 CRQ: 000056 XII Região

Identificação do Produtor:	Granol Indústria Comércio e Exportação S/A		
Produto:	Éster Metílico de Óleo Misto* (Biodiesel - B100)	Rota:	Metilica
Composição:	*97% Óleo de Soja, 3% Sebo Bovino		
Data de Produção:	24/03/16	Data de Análise (inicial e final):	29/03/16 a 30/03/16
Número do Lote:	GC-16-AN-045		
Tanque:	120T10F	Quantidade:	1 363 759 L
Lacres do Tanque	0593172 / 0593161 / 0593196 / 0593133		
Lacre da Amostra Testemunha:	0593182 / 0593162		
Boletim de Análise:	AN.095-16		

Característica	Unidade	Método de Ensaio	Resultado	Especificação (2)	Laboratório
Aspecto a 23 °C	-	VISUAL	L.I.I.	LII (1)	Granol Anápolis
Massa Específica a 20°	kg/m <sup>3</sup>	ASTM D4052	881,3	850 a 900	Granol Anápolis
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	NBR 10441	4,292	3,0 a 6,0	Granol Anápolis
Teor de água	mg/kg	EN ISO 12937	146	Máx. 200	Granol Anápolis
Contaminação Total	mg/kg	NBR 15995	14,7	Máx. 24	Granol Anápolis
Ponto de fulgor	°C	ASTM D93	132,0	Min. 100	Granol Anápolis
Teor de éster	% massa	EN 14103	97,9	Min. 96,5	Granol Anápolis
Cinzas Sulfatadas	% massa	NBR 6294	Nota (5)	Máx. 0,02	Granol Anápolis
Enxofre Total	mg/kg	ASTM D 5453	0,7	Máx. 10	Granol Anápolis
Sódio e Potássio	mg/kg	NBR 15553	< 0,5	Máx. 5	Granol Anápolis
Cálcio e Magnésio	mg/kg	NBR 15553	< 0,5	Máx. 5	Granol Anápolis
Fósforo	mg/kg	NBR 15553	< 0,1	Máx. 10	Granol Anápolis
Corrosividade ao Cobre, 3 h a 50° C	-	NBR 14359	Nota (5)	Máx. 1	Granol Anápolis
Ponto de entupimento de filtro a frio	°C	NBR 14747	-1	Tabela II (3)	Granol Anápolis
Índice de acidez	mg KOH/g	NBR 14448	0,40	Máx. 0,50	Granol Anápolis
Glicerol livre	% massa	ASTM D6584	0,010	Máx. 0,02	Granol Anápolis
Glicerol total	% massa	ASTM D6584	0,204	Máx. 0,25	Granol Anápolis
Monoacilglicerol	% massa	ASTM D6584	0,610	Máx. 0,70	Granol Anápolis
Diacilglicerol	% massa	ASTM D6584	0,198	Máx. 0,20	Granol Anápolis
Triacilglicerol	% massa	ASTM D6584	0,052	Máx. 0,20	Granol Anápolis
Metanol	% massa	EN 14110	Nota (4)	Máx. 0,20	Granol Anápolis
Índice de Iodo	g I <sub>2</sub> /100g	EN 14111	127	Anotar	Granol Anápolis
Estabilidade à oxidação a 110° C	h	EN 14112	9,1	Min. 8	Granol Anápolis

Nota:

- 1) LII = Límpido e isento de impurezas.
- 2) Especificação conforme Resolução Nº 45 de 25 agosto 2014 e Regulamento Técnico ANP nº 3/2014.
- 3) Tabela II – Ponto de entupimento de filtro a frio, Regulamento técnico ANP nº 3/2014.
- 4) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol.
- 5) Análises de cinzas sulfatadas e corrosividade ao cobre serão realizadas trimestralmente conforme Resolução Nº 45 de 25 agosto 2014 e Regulamento Técnico ANP nº 3/2014

MARCOS ANTÔNIO DE SOUZA CARNEIRO

CRQ 12401191 – XII Região

Técnico em Química Industrial

### **Anexo III – Informações da Curva de Calibração do TOC-V.**

Date of Creation 13:43:05 18/8/2016  
 User  
 System TOC Solido

Cal. Curve

Sample Name: Untitled  
 Sample ID: Untitled  
 Object ID: 0A-100525-04600211-133A13221057-0000  
 Cal. Curve: Curva padrão Diogo 18\_08\_2016.2016\_08\_18\_13\_55\_56.cal  
 Status: Completed  
 Comment:

Type	Anal.	Density
Standard	SSM-TC	1,000mg/uL

AbsC: 0,000ug

No.	Area	CNV	Abs C	Weight	Volume	Rem.	Ex.	Date / Time
1	0,4953	0,4953	0,000ug	0,000mg	0uL	*****		18/8/2016 14:08:23

Mean Area 0,4953  
 Mean CNV 0,4953  
 SD Area 0,000  
 CV Area 0,00%

AbsC: 2000ug

No.	Area	CNV	Abs C	Weight	Volume	Rem.	Ex.	Date / Time
1	158,7	158,7	2000ug	4,233mg	4uL	*****		18/8/2016 14:20:23

Mean Area 158,7  
 Mean CNV 158,7  
 SD Area 0,000  
 CV Area 0,00%

AbsC: 4000ug

No.	Area	CNV	Abs C	Weight	Volume	Rem.	Ex.	Date / Time
1	344,2	344,2	4000ug	8,466mg	8uL	*****		18/8/2016 14:29:48

Mean Area 344,2  
 Mean CNV 344,2  
 SD Area 0,000  
 CV Area 0,00%

AbsC: 6000ug

No.	Area	CNV	Abs C	Weight	Volume	Rem.	Ex.	Date / Time
1	505,9	505,9	6000ug	12,70mg	12uL	*****		18/8/2016 14:39:33

Mean Area 505,9  
 Mean CNV 505,9  
 SD Area 0,000  
 CV Area 0,00%

AbsC: 8000ug

No.	Area	CNV	Abs C	Weight	Volume	Rem.	Ex.	Date / Time
1	643,2	643,2	8000ug	16,93mg	16uL	*****		18/8/2016 14:49:00

Mean Area 643,2  
Mean CNV 643,2  
SD Area 0,000  
CV Area 0,00%

Slope: 0,08163  
Intercept 3,977  
 $r^2$  0,9977  
 $r$  0,9989  
Zero Shift No

