# UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA ESCOLA POLITÉCNICA PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

ESTUDO EM COLUNAS DA PERCOLAÇÃO DE ÓLEO BRUTO, ÁGUA DE PRODUÇÃO E EFLUENTE TRATADO DE PETRÓLEO EM SOLOS NATURAIS DO RIO GRANDE DO NORTE E DO CEARÁ

Ramile Gomes Uzeda Sousa

Salvador

2018

## UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

### ESCOLA POLITÉCNICA

### PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

## ESTUDO EM COLUNAS DA PERCOLAÇÃO DE ÓLEO BRUTO, ÁGUA DE PRODUÇÃO E EFLUENTE TRATADO DE PETRÓLEO EM SOLOS NATURAIS DO RIO GRANDE DO NORTE E DO CEARÁ

Ramile Gomes Uzeda Sousa

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL.

Orientador: Prof. Dr<sup>a</sup> lara Brandão de Oliveira

Agência Financiadora: FAPESB

Salvador

Uzeda, Ramile Gomes Sousa Estudo em colunas da percolação de óleo bruto, água de produção e efluente tratado de petróleo em solos naturais do Rio Grande do Norte e do Ceará / Ramile Gomes Sousa Uzeda. -- Salvador, 2018. 192 f. : il Orientador: Iara Brandão de Oliveira.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil) -- Universidade Federal da Bahia, Universidade Federal da Bahia, 2018.

1. Solos arenosos. 2. Parâmetros de transporte. 3. Curva de chegada. 4. Hidrocarbonetos de petróleo. I. Oliveira, Iara Brandão de. II. Título. Engenheira Civil, formada pela Universidade Federal do Recôncavo da Bahia (2015).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

\_ RAMILE GOMES UZEDA SOUSA\_\_\_\_\_

APRESENTADA AO MESTRADO EM ENGENHARIA CIVIL, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA, **EM, 28 DE AGOSTO DE 2018**.

**BANCA EXAMINADORA** 

Lavor Brandas de Riveryo

Prof.(a) Dr.(a) **lara Brandão de Oliveira** Orientadora PPEC - UFBA

Prof.(a) Dr.(a) Sandro Lemos Machado PPEC - UFBA

P<sup>/</sup>rof.(a) Dr.(a ) **Marcos Massao Futai** PPG - EPUSP

#### AGRADECIMENTOS

A Deus, que nunca nos falte fé.

Agradeço aos amigos do Geoamb/UFBA, em especial Jeová, Zenite e Gustavo Alonso pelo auxílio, apoio e colaboração na realização dos ensaios durante a pesquisa. Ao Lepetro/UFBA pela realização de análises laboratoriais.

Agradeço à Petrobras pelo fornecimento de solos e fluidos. Ao Ledma/UFBA pelas análises mineralógicas dos solos.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia pela concessão da bolsa de mestrado.

À secretaria do PPEC pela transmissão de informações e pela paciência em servir os discentes, nos atendendo de maneira calma e respeitosa.

Aos familiares e amigos, em especial a minha mãe Rosinha, minha irmã Noelise, minha Vó Lila e a Samuel pelo carinho, compreensão e palavras amigas.

#### RESUMO

Este trabalho estudou o comportamento da percolação de óleo bruto, água de produção e efluente tratado da água de produção, em solos naturais arenosos, sendo, tanto os líquidos como os solos, provenientes de áreas de exploração de petróleo nos estados do Rio Grande do Norte e Ceará (UO-RNCE). As amostras de solo foram coletadas em sete diferentes áreas do campo de petróleo, e as utilizadas neste trabalho são designadas como: 1A, 1B, 3A, 4A, 4B, 6A e 7A. Foi feita a percolação de água de produção (AP) nos solos 1A, 3A, 4A, 4B, 6A e 7A; de efluente tratado (ET) no solo 6A e de óleo bruto no solo 1B. Os ensaios de laboratório permitiram a obtenção das curvas de retenção (drenagem e umedecimento), permeabilidade saturada, e dos parâmetros de transporte: fator de retardo (Rd), coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D<sub>h</sub>) e coeficiente de dispersividade longitudinal ( $\alpha_L$ ). As curvas de retenção no ramo de drenagem foram determinadas por ensaios de vaporização e técnica de tensiometria. As curvas de retenção no ramo de umedecimento foram obtidas durante o regime transiente, em colunas de percolação, utilizando um par de sensores (umidade e sucção). Quanto aos parâmetros de transporte, foram obtidos por meio dos ensaios em colunas em amostras indeformadas dos solos, onde também se avaliou o fluxo de hidrocarbonetos, medido por meio do parâmetro HTP. Essa medida foi substituída pela medida da condutividade elétrica, após ser demonstrado, experimentalmente, que esses dois parâmetros foram correlacionados. Na percolação da água de produção (AP) e do efluente tratado (ET), as curvas de chegada foram ajustadas com modelo analítico, encontrando-se os resultados à seguir. O fator de retardo (R<sub>d</sub>) ficou próximo de 1,0 nas seis amostras (1A, 3A, 4A, 4B, 6A e 7A), devido à baixa interação dos solutos com a matriz porosa. Os valores do coeficiente de dispersividade longitudinal ( $\alpha_L$ ), de 1 a 22 cm; do coeficiente de dispersão hidrodinâmica ( $D_h$ ), de 10<sup>-3</sup> a 10<sup>-2</sup> cm<sup>2</sup>/s; e do número de Peclet, de 0,16 a 76,30, indicaram mecanismos de transporte advectivo e dispersivo na percolação dos fluidos de interesse (AP e ET). A percolação do óleo bruto nas três amostras da área 1B apresentou limitações na execução, tendo-se avaliado apenas a profundidade de penetração (de 5 a 17 cm), com períodos distintos de percolação (de 8 dias a um ano). Palavras-chave: solos arenosos; parâmetros de transporte; curva de chegada; hidrocarbonetos de petróleo.

#### ABSTRACT

This work investigated the percolation of crude oil, produced water and treated effluent from the produced water, in natural sandy soils. Both, liquids and soils were from oil exploration areas in the states of Rio Grande do Norte and Ceará (UO-RNCE), Brazil. The soil samples were collected in seven different areas of the oil field, and those used in this work are designated as, 1A, 1B, 3A, 4A, 4B, 6A and 7A. The percolation of produced water (AP) occurred in the soils 1A, 3A, 4A, 4B, 6A and 7A; of treated effluent (ET) in the soil 6A and crude oil in the soil 1B. The laboratory tests allowed to obtain retention curves (drainage and wetting), saturated permeability, and the transport parameters: retardation factor ( $R_d$ ), hydrodynamic dispersion coefficient ( $D_h$ ) and longitudinal dispersivity coefficient ( $\alpha_L$ ). Retention curves in the drainage branch were determined by vaporization tests and tensiometry technique. Retention curves in the wetting branch were obtained during the transient regime in percolation columns using a pair of sensors (humidity and suction). Regarding the transport parameters, they were obtained by means of the column tests on undisturbed samples of the soils, in which the hydrocarbon flow, measured by the parameter TPH, was also evaluated. This measure was replaced by the electrical conductivity measurement, after being demonstrated, experimentally, that these two parameters were correlated. In the percolation of the produced water (AP) and the treated effluent (ET), the breakthrough curves were adjusted with analytical model, and the results are the following. The retardation factor (Rd) was close to 1.0 in the six samples (1A, 3A, 4A, 4B, 6A and 7A), due to the low interaction of the solutes with the porous matrix. The values of the longitudinal dispersivity coefficient ( $\alpha_L$ ), from 1 to 22 cm; of the hydrodynamic dispersion coefficient (D<sub>h</sub>), from 10<sup>-3</sup> to 10<sup>-2</sup> cm<sup>2</sup> / s; and of the Peclet number, from 0.16 to 76.30, indicated mechanisms of advective and dispersive transport in the percolation of the fluids of interest (AP and ET). The percolation of the crude oil in the three samples from area 1B presented limitations during execution, such that was measured only the penetration depth (from 5 to 17 cm), with distinct periods of percolation (from 8 days to one year).

Keywords: sandy soils; transport parameters; breakthrough curve; petroleum hydrocarbons.

## SUMÁRIO

| Pág.  |
|---|
| BANCA EXAMINADORAV  |
| AGRADECIMENTOS VI   |
| RESUMOVII   |
| ABSTRACT VIII   |
| SUMÁRIOIX   |
| ÍNDICE DE TABELASXIV  |
| ÍNDICE DE FIGURASXVI  |
| SÍMBOLOS E ABREVIATURASXXV                                    |
| 1. INTRODUÇÃO1  |
| 1.1 Objetivos2  |
| 1.1.1 Objetivo Geral2   |
| 1.1.2 Objetivos Específicos2                                  |
| 2 REVISÃO DE LITERATURA4                                      |
| 2.1 Fluxo de fluidos em meios porosos4                        |
| 2.1.1 Potenciais de água no solo4                             |
| 2.1.2 Curva característica de retenção e modelos matemáticos6 |
| 2.1.3 Condutividade hidráulica em meios porosos9              |
| 2.1.3.1 Permeabilidade de solos grossos10                     |
| 2.1.3.2 Permeabilidade de solos finos11                       |

| 2.1.3.3   | 3 Características influentes na permeabilidade dos solos  | 13   |
|---|---|--|
| 2.1.3.4   | 4 Condutividade hidráulica não saturada   | 17   |
| 2.2   | Transporte de solutos em meios porosos  | 19   |
| 2.2.1   | Mecanismos físicos no transporte de solutos   | 22   |
| 2.2.1.  | 1 Mecanismo de advecção   | 22   |
| 2.2.1.2   | 2 Mecanismo de dispersão hidrodinâmica  | 23   |
| 2.2.2   | Mecanismos químicos no transporte de solutos  | 29   |
| 2.3   | Modelo matemático da migração de solutos reativos e não re  | ativos em  |
|   | meios porosos   | 31   |
| 2.3.1   | Coeficiente de retardo ou fator de retardo (Rd)   | 34   |
| 2.3.2   | Solução analítica para fluxo unidirecional  | 35   |
| 2.4   | Ensaios de coluna na determinação de parâmetros de transpor   | te36   |
| 2.5   | Fluidos da indústria do petróleo: Óleo bruto, água de produção  | e água de  |
|   | produção tratada (efluente tratado)   | 42   |
|   |   |  |
| 3   | DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS PREL  | IMINARES   |
| 3   | DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS PREL  | IMINARES   |
| 3<br>3.1  | DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS PREL  | IMINARES<br>46<br>47   |
| 3<br>3.1<br>3.2   | DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS PREL  | IMINARES<br>46<br>47<br>48   |
| 3<br>3.1<br>3.2<br>3.3  | DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS PREL<br>Área de estudo<br>Coleta dos solos  | IMINARES<br>46<br>47<br>47<br>48<br>56                               |
| 3<br>3.1<br>3.2<br>3.3<br>3.3.1   | DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS PREL<br>Área de estudo<br>Coleta dos solos<br>Análise dos solos<br>Caracterização dos solos e obtenção dos índices físicos  | IMINARES<br>46<br>47<br>47<br>48<br>56                               |
| <b>3</b><br><b>3.1</b><br><b>3.2</b><br><b>3.3</b><br>3.3.1<br>3.3.2  | DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS PREL         Área de estudo         Órea dos solos         Coleta dos solos         Análise dos solos         Caracterização dos solos e obtenção dos índices físicos         Caracterização atômica e mineralógica das amostras de solo  | IMINARES<br>46<br>47<br>48<br>56<br>58                               |
| <ul> <li>3</li> <li>3.1</li> <li>3.2</li> <li>3.3.1</li> <li>3.3.2</li> <li>3.3.3</li> </ul>                | DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS PREL         Área de estudo         Área de estudo         Coleta dos solos         Análise dos solos         Caracterização dos solos e obtenção dos índices físicos         Caracterização atômica e mineralógica das amostras de solo         Determinação dos teores de matéria orgânica no solo (MO)   | IMINARES<br>46<br>47<br>47<br>48<br>56<br>58<br>58<br>58             |
| <ul> <li>3</li> <li>3.1</li> <li>3.2</li> <li>3.3.1</li> <li>3.3.2</li> <li>3.3.3</li> <li>3.4</li> </ul>   | DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS PREL         Área de estudo         Área de estudo         Coleta dos solos         Análise dos solos         Análise dos solos e obtenção dos índices físicos         Caracterização dos solos e obtenção dos índices físicos         Determinação dos teores de matéria orgânica no solo (MO)   | IMINARES<br>46<br>47<br>47<br>48<br>56<br>56<br>58<br>65<br>65       |
| <ul> <li>3</li> <li>3.1</li> <li>3.2</li> <li>3.3.1</li> <li>3.3.2</li> <li>3.3.3</li> <li>3.4.1</li> </ul> | DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS PREL         Área de estudo.         Área de estudo.         Coleta dos solos.         Análise dos solos.         Caracterização dos solos e obtenção dos índices físicos.         Caracterização atômica e mineralógica das amostras de solo         Determinação dos teores de matéria orgânica no solo (MO)         Caracterização dos fluidos.         Coleta in situ dos fluidos e produção de fluido sintético. | IMINARES<br>46<br>47<br>48<br>56<br>56<br>58<br>58<br>58<br>65<br>65 |

| 3.4.2 | Caracterização física e química dos fluidos de estudo69   |
|-------|---|
| 3.5   | Curva de retenção de líquidos no solo: umedecimento e drenagem72  |
| 3.5.1 | Curvas de umedecimento transiente nos ensaios de percolação72   |
| 3.5.2 | Curva de drenagem em ensaios de vaporização e técnica de tensiometria73   |
| 3.6   | Permeâmetros em PVC: Montagem, execução e testes preliminares77   |
| 4     | DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL DOS ENSAIOS DE COLUNA EM<br>PERMEÂMETROS DE GRANDES DIMENSÕES COM AMOSTRAS<br>INDEFORMADAS                               |
| 4.1   | Montagem, execução dos ensaios de percolação de água de produção e<br>efluente tratado em amostras indeformadas de grandes dimensões82                |
| 4.1.1 | Montagem das sondas (umidade e sucção)83  |
| 4.1.2 | Montagem da base do permeâmetro84   |
| 4.1.3 | Secagem das amostras indeformadas84   |
| 4.1.4 | Montagem topo do permeâmetro86  |
| 4.1.5 | Estabelecimento do regime estacionário com água deionizada87  |
| 4.1.6 | Ensaios de coluna com percolação de água de produção (AP) e efluente tratado (ET) 88  |
| 4.1.7 | Ensaios de coluna com percolação de óleo bruto89  |
| 4.2   | Determinação do coeficiente de permeabilidade (k <sub>sat</sub> ) nos ensaios de<br>percolação em colunas90   |
| 4.3   | Correlação entre os hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) e a condutividade elétrica (CE)91  |
| 4.4   | Determinação de parâmetros de transporte (R <sub>d</sub> , D <sub>h</sub> e α <sub>L</sub> ) por meio de<br>ensaios de percolação em colunas93        |
| 4.4.1 | Determinação de α <sub>L</sub> mediante inclinação da reta da curva de chegada e determinação do coeficiente de difusão molecular (D <sub>0</sub> )94 |

| 4.4.2 Procedimentos para ajuste da solução analítica incremental de Ogata e Banks  |
|--|
| (1961) às curvas de chegada experimentais96  |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES  |
| 5.1 Curvas características de retenção de água no solo   |
| <ul> <li>5.1.1 Curvas características de retenção de água – Drenagem no regime estacionário pelo método de vaporização</li></ul>                   |
| 5.1.2 Curvas características de retenção de água – Umedecimento no regime transiente   |
| 5.2 Percolação de óleo bruto105  |
| 5.3 Percolação com água de produção e efluente tratado106  |
| 5.3.1 Coeficiente de permeabilidade em solos arenosos percolados por água de produção e efluente tratado   |
| 5.3.2 Parâmetros de transporte (R <sub>dglobal</sub> , α <sub>Lglobal</sub> , D <sub>hglobal</sub> ) em ensaios de percolação em colunas saturadas |
| 5.3.2.1 Coeficiente de retardo individual (R <sub>d</sub> ) e coeficiente de retardo global (R <sub>dglobal</sub> )<br>114                         |
| 5.3.2.2 Coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D <sub>h</sub> ) e coeficiente de dispersão hidrodinâmica global (D <sub>hglobal</sub> )116        |
| 5.3.2.3 Dispersividade longitudinal (α <sub>Linclinação</sub> ) e dispersividade longitudinal global<br>(α <sub>Lglobal</sub> )                    |
| 5.4 Mecanismos atuantes na migração dos solutos em ensaios de coluna120  |
| 6 CONCLUSÕES124  |
| 6.1 Sugestões para trabalhos futuros126  |
| 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS127  |
| 8 ANEXO A  |

| 9  | APÊNDICE A | 141 |
|----|------------|-----|
| 10 | APÊNDICE B | 142 |
| 11 | APÊNDICE C | 143 |
| 12 | APÊNDICE D | 152 |

## ÍNDICE DE TABELAS

| Pág.  |
|---|
| Tabela 1. Propriedades de minerais e argilominerais presentes em solos15  |
| Tabela 2. Constituintes da água de produção44   |
| Tabela 3. Caracterização de efluente tratado da água de produção45  |
| Tabela 4. Normas brasileiras para caracterização física de solos  |
| Tabela 5. Características físicas dos solos do estudo   |
| Tabela 6. Valor médio dos índices físicos por área de estudo.         58  |
| Tabela 7. Resultados do FRX para os solos de estudo60   |
| Tabela 8. Quantificação da fração mineralógica fina (passante #200)65   |
| Tabela 9. Teor de matéria orgânica por tipo de solo66   |
| Tabela 10. Local de coleta dos fluidos em função da área a ser contaminada67  |
| Tabela 11. Valores de pH das águas de produção (AP) e efluente tratado (ET)70   |
| Tabela 12. Valores de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) em função das frações<br>de hidrocarbonetos dos fluidos de entrada71 |
| Tabela 13. Parâmetros de ajuste das curvas de retenção de água no solo (ramo de drenagem)   |
| Tabela 14. Pares de sondas utilizadas no ajuste das curvas de retenção de água no solo102   |
| Tabela 15. Parâmetros de ajuste das curvas de retenção de água no solo (ramo de<br>umedecimento)104                                 |
| Tabela 16. Caracterização dos ensaios de percolação em colunas com água deprodução e efluente tratado.112                           |
| Tabela 17. Tabela resumo de número de Peclet (Pec) versus o mecanismo de transporte.         120                                    |
| Tabela 18. Parâmetros de caracterização e de transporte de HTP dos solos do estudo.<br>122  |

Tabela 19. Dados experimentais dos ensaios de coluna do CP 1A2......152 Tabela 20. Dados experimentais dos ensaios de coluna do CP 1A3......152 Tabela 22. Dados experimentais dos ensaios de coluna do CP 3A2......153 Tabela 24. Dados experimentais dos ensaios de coluna do CP 4A1......154 Tabela 29. Dados experimentais dos ensaios de coluna do CP 4B3......156 Tabela 31. Dados experimentais dos ensaios de coluna do CP 6A2 ......157 Tabela 32. Dados experimentais dos ensaios de coluna do CP 6A3 ......157 Tabela 35. Dados experimentais dos ensaios de coluna do CP 6A6......159 Tabela 36. Dados experimentais dos ensaios de coluna do CP 7A1......159 

## ÍNDICE DE FIGURAS

| Figura 1: Curva de retenção de água no solo: (a) curva de retenção: processo de drenagem e processo de umedecimento; (b) efeito da histerese: 1-processo de drenagem e 2-processo de umedecimento (HILLEL, 2003)7   |
|---|
| Figura 2: Formatos das curvas de retenção para diferentes tipos de solo (JÚNIOR <i>et al.</i> , 2015)7  |
| Figura 3: Variáveis do modelo de Fredlund e Xing (1994)9  |
| Figura 4. Esquema ilustrativo do experimento de Darcy (OLIVEIRA, 2001)10  |
| Figura 5. Curvas de permeabilidade para fluidos com distintas constantes dielétricas<br>em função do teor de sedimentos: (a) bentonita; (b) caulinita (OLIVEIRA, 2001).<br>   |
| Figura 6: Modelo Gouy-Chapman e Stern com distribuição dos cátions próximo à superfície da partícula de argila (ADAPTADO ARNOLD, 1978 <i>apud</i> GUERRERO, 2017)   |
| Figura 7. Fenômeno da histerese: (a) curva característica de retenção em função da<br>sucção; (b) curva de condutividade hidráulica em função da sucção (ADAPTADO<br>FREDLUND E RAHARDJO, 1993)   |
| Figura 8. Curvas de condutividade hidráulica no processo de umedecimento e drenagem <i>versus</i> umidade volumétrica (ADAPTADO FREDLUND E RAHARDJO, 1993)  |
| Figura 9. Migração de espécies químicas e hidrocarbonetos no subsolo: (a) Transporte de espécies químicas proveniente de um depósito industrial; (b) Transporte de hidrocarbonetos pela zona vadosa e acumulação na zona subjacente à linha freática; (c) Transporte de hidrocarbonetos com densidades diferentes (ADAPTADO BEAR & CHENG, 2010) |
| Figura 10. Propagação de solutos devido ao mecanismo advectivo (DÍAZ-SÁNCHEZ, 2011)   |

Figura 12. Causas da dispersão mecânica no fluido e no solo: (a) variação da velocidade na matriz porosa; (b) variação do fluxo – [1] fluxo helicoidal, [2] redemoinhos e [3] fluxo vertical e horizontal (DÍAZ-SÁNCHEZ, 2011). ......24

| Figura 24. Solo da área 1.150   |
|---|
| Figura 25. Solo da área 350   |
| Figura 26. Solo da área 451   |
| Figura 27. Solo da área 651   |
| Figura 28. Solo da área 752   |
| Figura 29. Mesa guia desenvolvida por Almeida e Machado (2016) para retirada de<br>amostras indeformadas de solos e peças auxiliares: (a) mesa guia; (b) suporte de<br>apoio; (c) cabeça cortante; (d) extensor; (e) hastes de regulagem; (f) escarificação<br>do solo; (g) cravação do PVC (ALMEIDA e MACHADO, 2016) |
| <ul> <li>Figura 30. Coleta de amostras indeformadas no RN e CE: (a) limpeza e regularização;</li> <li>(b) montagem da mesa e acessórios; (c) execução da cravação e coleta; (d) colocação do extensor; (e) finalização da coleta</li></ul>  |
| Figura 31. Curvas granulométricas dos solos de estudo57   |
| Figura 32. Determinação dos elementos constituintes do solo: (a) separação das amostras de solo por área; (b) execução do ensaio  |
| Figura 33. Caracterização mineralógica: (a) Dispositivo de análise; (b) Equipamento de DRX61  |
| Figura 34. Difratograma da amostra de solo da área 1A61   |
| Figura 35. Difratograma da amostra de solo da área 1B62   |
| Figura 36. Difratograma da amostra de solo da área 3A62   |
| Figura 37. Difratograma da amostra de solo da área 4A63   |
| Figura 38. Difratograma da amostra de solo da área 4863   |
| Figura 39. Difratograma da amostra de solo da área 6A64   |
| Figura 40. Difratograma da amostra de solo da área 7A64   |
| Figura 41. Determinação do teor de matéria orgânica: (a) destorroamento do solo; (b) secagem em estufa; (c) pesagem pós-mufla   |

| Figura 42. Produção de água sintética: (a) aparelho de osmose reversa; (b) mistura de salmoura e óleo nas proporções volumétricas 90%/10%, respectivamente; (c) agitação mecânica                        |
|--|
| Figura 43. Variação da viscosidade em função da temperatura de ensaio70  |
| Figura 44. Condutivímetro de bolso utilizado na determinação das condutividades elétricas (CE)   |
| Figura 45. Sondas de sucção e umidade para curvas de umedecimento no regime transiente (a) Sonda MPS-6 utilizada para medidas de sucção; (b) Sonda 5TE utilizada para medidas de umidade (DECAGON, 2016) |
| Figura 46. Tensiômetro com capa em aço inox: (a) transdutor de pressão acoplado à capa; (b) croqui esquemático da capa (SOUSA, 2012)   |
| Figura 47. Sistema de desaeração das capas deste trabalho74  |
| Figura 48. Sistema de calibração do tensiômetro deste trabalho75   |
| Figura 49. Modelo da curva de calibração do tensiômetro T1 utilizado neste trabalho.   |
|  |
| Figura 50. Supervisório do aplicativo Hiscada (SOUSA, 2012)76  |
| Figura 51. Sistema utilizando tensiômetros de baixa capacidade neste trabalho77  |
| Figura 52. Representação esquemática da torre metálica de sustentação e componentes com dimensões em mm  |
| Figura 53. Permeâmetro: (a) representação esquemática com dimensões em mm; (b) esquema de montagem do permeâmetro acoplado com acessórios  |
| Figura 54. Reservatório: (a) representação esquemática com dimensões em mm; (b) reservatório em PVC  |
| Figura 55. Torre experimental em ensaio preliminar80   |
| Figura 56. Reservatório metálico: (a) representação esquemática com dimensões em mm; (b) reservatório pós-confecção  |
| Figura 57. Metodologia de execução dos ensaios de percolação em amostras indeformadas de grandes dimensões   |

| Figura 58. Montagem das sondas de umidade e potencial hídrico em amostras indeformadas de campo: (a) retirada do filme plástico; (b) montagem das sondas; (c) conexão elétrica com o armazenador de dados; (d) níveis de instalação das sondas |
|--|
| Figura 59. Montagem do cap inferior nas amostras indeformadas: (a) colocação de pedriscos; (b) colocação de geotêxtil  |
| Figura 60. Esquema de secagem por fluxo ascendente de ar quente  |
| Figura 61. Aspecto das alíquotas: (a) acondicionamento de efluente de ensaio de coluna (metodologia 1); (b) solubilização da resina em amostras efluentes86  |
| Figura 62. Permeâmetro: (a) montagem do cabeçote superior; (b) e (c) aplicação de bentonita  |
| Figura 63. <i>Mariotte</i> de água deionizada88  |
| Figura 64. Ensaios de coluna com percolação de óleo bruto (O)90  |
| Figura 65. Volume acumulado versus tempo para o CP 7A191   |
| Figura 66. Diluição de fluidos (AP e ET): (a) vidrarias utilizadas; (b) condutivímetro de bolso  |
| Figura 67. Curvas de ajuste condutividade elétrica <i>versus</i> HTP: (a) valores de HTP correlacionado à condutividade elétrica do fluido AP-S; (b) valores de HTP correlacionado à condutividade elétrica do fluido AP-E                     |
| Figura 68. Comportamento da velocidade <i>versus</i> tempo de percolação nos ensaios de coluna do CP 7A1   |
| Figura 69. Dispersividade para a curva de chegada do CP 7A195  |
| Figura 70. Coeficiente de difusão molecular <i>versus</i> equivalente de carbono: (a) coeficiente de difusão molecular no ar; (b) coeficiente de difusão molecular na água (GUSTAFSON, 1997)   |
| Figura 71. Curva de retenção de água nos solos do estudo – Ajuste de Fredlund & Xing (1994) - ramo de drenagem   |
| Figura 72. Gráficos de umidade e sucção em função do tempo do CP 1A2 quando submetidos à percolação com água deionizada  |

| Figura 73. Gráficos de umidade e sucção em função do tempo do CP 1A3 quando submetidos à percolação com água deionizada   |
|---|
| Figura 74. Curva de retenção de água nos solos do estudo (ramo de umedecimento).<br>103   |
| Figura 75. Curva de retenção de água nos solos do estudo (ramo de umedecimento e ramo de drenagem)104   |
| Figura 76. Profundidade alcançada na percolação de óleo bruto em solo arenoso -1B.<br>  |
| Figura 77. Coeficiente de permeabilidade: (a) Área 1A- fluido AP-OP; (b) Área 3A-<br>fluido AP-S107   |
| Figura 78. Coeficiente de permeabilidade: (a) Área 4A- fluido AP-E; (b) Área 4B- fluido AP-E107   |
| Figura 79. Coeficiente de permeabilidade: (a) Área 6A- fluido AP-FZB; (b) Área 6A-<br>fluido ET- FZB  |
| Figura 80. Coeficiente de permeabilidade da Área 7A- fluido AP-ARIP108  |
| Figura 81. Superfície do solo da área 1A após percolação com AP-OP109   |
| Figura 82. Superfície do solo da área 3A após percolação com AP-S109  |
| Figura 83. Superfície do solo da área 4A após percolação com AP-E109  |
| Figura 84. Superfície do solo da área 4B após percolação com AP-E109  |
| Figura 85. Água de produção proveniente da Fazenda Belém naturalmente separada<br>da fase óleo devido à diferença de densidade110   |
| Figura 86. Superfície do solo da área 6A após percolação com AP-FZB110  |
| Figura 87. Superfície do solo da área 6A após percolação com ET-FZB110  |
| Figura 88. Superfície do solo da área 7A após percolação com AP-ARIP110   |
| Figura 89. Curvas de chegada experimentais (C/C <sub>0</sub> x volume de poros) dos solos de estudo e fluidos percolados: (a) Solo 1A: AP-OP; (b) Solo 3A: AP-S; (c) Solo 4A: AP-E; (d) Solo 4B: AP-E; (e) Solo 6A: AP-FZB; (f) Solo 6A: ET-FZB; (g) Solo 7A: AP-ARIP |

| Figura 90. Curvas de chegada e parâmetros de transporte do solo 1A quando submetidos à percolação com AP-OP              |
|--|
| Figura 91. Curvas de chegada e parâmetros de transporte do solo 3A quando submetidos à percolação com AP-S               |
| Figura 92. Curvas de chegada e parâmetros de transporte do solo 4A quando submetidos à percolação com AP-E               |
| Figura 93. Curvas de chegada e parâmetros de transporte do solo 4B quando submetidos à percolação com AP-E               |
| Figura 94. Curvas de chegada e parâmetros de transporte do solo 6A quando submetidos à percolação com AP-FZB118          |
| Figura 95. Curvas de chegada e parâmetros de transporte do solo 6A quando submetidos à percolação com ET-FZB119          |
| Figura 96. Curvas de chegada e parâmetros de transporte do solo 7A quando submetidos à percolação com AP-ARIP            |
| Figura 97. Tipos de transporte de HTP nos solos do estudo  |
| Figura 98. Localização geográfica da área 1 e área 1.1.<br>(http://www.uep.cnps.embrapa.br/solos/rn/macau.pdf)138        |
| Figura 99. Localização geográfica da área 3 e área 4. (http://www.uep.cnps.embrapa.br/solos/rn/acu.pdf)139               |
| Figura 100. Localização geográfica da área 6 e da área 7 (http://www.uep.cnps.embrapa.br/solos/index.php?link=ce)        |
| Figura 101. Gráficos de umidade e sucção em função do tempo do CP 3A1 quando submetidos à percolação com água deionizada |
| Figura 102. Gráficos de umidade e sucção em função do tempo do CP 3A2 quando submetidos à percolação com água deionizada |
| Figura 103. Gráficos de umidade e sucção em função do tempo do CP 3A3 quando submetidos à percolação com água deionizada |
| Figura 104. Gráficos de umidade e sucção em função do tempo do CP 4A1 quando submetidos à percolação com água dejonizada |

| Figura 105. Gráficos de umidade e sucção em função do tempo do CP 4A3 quando submetidos à percolação com água deionizada |
|--|
| Figura 106. Gráficos de umidade e sucção em função do tempo do CP 4B1 quando submetidos à percolação com água deionizada |
| Figura 107. Gráficos de umidade e sucção em função do tempo do CP 4B2 quando submetidos à percolação com água deionizada |
| Figura 108. Gráficos de umidade e sucção em função do tempo do CP 4B3 quando submetidos à percolação com água deionizada |
| Figura 109. Gráficos de umidade e sucção em função do tempo do CP 6A1 quando submetidos à percolação com água deionizada |
| Figura 110. Gráficos de umidade e sucção em função do tempo do CP 6A2 quando submetidos à percolação com água deionizada |
| Figura 111. Gráficos de umidade e sucção em função do tempo do CP 6A3 quando submetidos à percolação com água deionizada |
| Figura 112. Gráficos de umidade e sucção em função do tempo do CP 6A4 quando submetidos à percolação com água deionizada |
| Figura 113. Gráficos de umidade e sucção em função do tempo do CP 6A5 quando submetidos à percolação com água deionizada |
| Figura 114. Gráficos de umidade e sucção em função do tempo do CP 6A6 quando submetidos à percolação com água deionizada |
| Figura 115. Gráficos de umidade e sucção em função do tempo do CP 7A1 quando submetidos à percolação com água deionizada |
| Figura 116. Gráficos de umidade e sucção em função do tempo do CP 7A2 quando submetidos à percolação com água deionizada |
| Figura 117. Gráficos de umidade e sucção em função do tempo do CP 7A3 quando submetidos à percolação com água deionizada |
| Figura 118. Variação de velocidade nos ensaios de coluna (1A - AP-O); (a) CP 1A2;<br>(b) CP 1A3                          |
| Figura 119. Variação de velocidade nos ensaios de coluna (3A - AP-S); (a) CP 3A1;<br>(b) CP 3A2; (C) CP 3A3161           |

| Figura 120. Variação de velocidade nos ensaios de coluna (4A - AP-E); (a) CP 4A1;<br>(b) CP 4A2; (C) CP 4A3       |
|---|
| Figura 121. Variação de velocidade nos ensaios de coluna (4B - AP-E); (a) CP 4B1;<br>(b) CP 4B2; (C) CP 4B3       |
| Figura 122. Variação de velocidade nos ensaios de coluna (6A - AP-FZB); (a) CP 6A1;<br>(b) CP 6A2; (C) CP 6A3163  |
| Figura 123. Variação de velocidade nos ensaios de coluna (6A - ET-FZB); (a) CP 6A4;<br>(b) CP 6A5; (C) CP 6A6     |
| Figura 124. Variação de velocidade nos ensaios de coluna (7A - AP-ARIP); (a) CP<br>7A1; (b) CP 7A2; (C) CP 7A3164 |

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

## ABREVIATURAS

| %                | Porcentagem                                      |
|------------------|--|
| °C               | Grau Celsius                                     |
| AP               | Água de produção                                 |
| C/C <sub>0</sub> | Concentração relativa                            |
| CCHNS            | Curva de condutividade hidráulica não saturada   |
| CCRA             | Curva característica de retenção de água no solo |
| CONAMA           | Conselho Nacional do Meio Ambiente               |
| СТС              | Capacidade de troca catiônica                    |
| ET               | Efluente tratado de água de produção             |
| IP               | Índice de plasticidade                           |
| LL               | Limite de liquidez                               |
| LP               | Limite de plasticidade                           |
| МО               | Matéria orgânica                                 |
| MPI              | Método do perfil instantâneo                     |
| рН               | Potencial hidrogeniônico                         |
| SE               | Superfície específica                            |
| STV              | Sólidos totais voláteis                          |
| USCS             | Classificação unificada de solos                 |

LETRAS ARÁBICAS

| А                | Área da seção transversal  |
|------------------|--|
| Bsw              | Bottom sediments water   |
| С                | Concentração final   |
| Co               | Concentração inicial   |
| Do               | Coeficiente de difusão molecular   |
| d50              | Diâmetro efetivo dos grãos   |
| De               | Coeficiente de difusão molecular efetivo   |
| Dh               | Coeficiente de dispersão hidrodinâmica   |
| Dm               | Coeficiente de dispersão mecânica  |
| е                | Índice de vazios   |
| erf              | Função erro  |
| erfc             | Função erro complementar   |
| g                | Constante gravitacional  |
| i                | Gradiente hidráulico   |
| J <sub>adv</sub> | Fluxo de massa na advecção de soluto por unidade de área                         |
| $J_{\text{dif}}$ | Fluxo de massa na difusão de soluto por unidade de área                          |
| К                | Permeabilidade intrínseca  |
| k <sub>sat</sub> | Coeficiente de permeabilidade saturada   |
| I                | Distância macroscópica em linha reta entre dois pontos da<br>trajetória de fluxo |
| le               | Distância microscópica através dos poros do solo                                 |

| n              | Porosidade do solo              |  |  |
|----------------|---------------------------------|--|--|
| Ne             | Porosidade específica do solo   |  |  |
| Pec            | Número de Peclet de coluna      |  |  |
| Pe∟            | Número de Peclet de laboratório |  |  |
| Q              | Vazão                           |  |  |
| q              | Fluxo ou velocidade de Darcy    |  |  |
| Rd             | Coeficiente de retardo          |  |  |
| S <sub>m</sub> | Sucção mátrica                  |  |  |
| S₀             | Sucção osmótica                 |  |  |
| Sr             | Grau de saturação do meio       |  |  |
| St             | Sucção total                    |  |  |
| Т              | Temperatura absoluta            |  |  |
| t              | Tempo                           |  |  |
| Vp             | Volume de poros                 |  |  |
| Vv             | Volume de vazios                |  |  |
| Vx             | Velocidade na direção x         |  |  |
| Whigro         | Umidade higroscópica            |  |  |
| Х              | Coordenada espacial             |  |  |
| LETRAS GREGAS  |                                 |  |  |

## LETRAS GREGAS

Coeficiente de dispersividade ou dispersividade α

| αL                   | Coeficiente de dispersividade longitudinal |
|----------------------|--|
| ατ                   | Coeficiente de dispersividade transversal  |
| 3                    | Constante dielétrica                       |
| θr                   | Umidade volumétrica residual               |
| θs                   | Umidade volumétrica saturada               |
| θ <sub>w</sub>       | Umidade volumétrica                        |
| λ                    | Inclinação da curva                        |
| ρ                    | Densidade                                  |
| ρ <sub>d</sub>       | Massa específica seca do solo              |
| ρs                   | Massa específica das partículas sólidas    |
| $\Psi_{cin}$         | Potencial cinético                         |
| $\Psi_{\text{grav}}$ | Potencial gravitacional                    |
| Ψm                   | Potencial matricial                        |
| $\Psi_{\text{osm}}$  | Potencial osmótico                         |
| $\Psi_{p}$           | Potencial de pressão                       |
| $\Psi_{pn}$          | Potencial pneumático                       |
| Х                    | Decaimento radioativo ou biológico         |
| Ψt                   | Potencial total                            |
| $\Psi_{term}$        | Potencial térmico                          |
| τ                    | Coeficiente de tortuosidade                |

#### 1. INTRODUÇÃO

O comportamento dos solos naturais brasileiros quando percolados por óleo bruto da indústria petrolífera e água de produção dos campos de petróleo é geralmente desconhecido pelos órgãos ambientais e pelas empresas gestoras responsáveis pelos campos de produção. Com isto, em situações acidentais de extravasamento de petróleo e emulsão, os gestores não conseguem prever adequadamente o tempo de percolação do óleo, da água de produção e do efluente tratado da água de produção até o topo do lençol freático local, nem definir com precisão a capacidade de retenção do solo e a dispersividade dos contaminantes em subsuperfície.

Na literatura mundial é comum encontrar trabalhos voltados à percolação de líquidos orgânicos em meios porosos. Dentre os derivados do petróleo, a gasolina e o óleo diesel são os fluidos mais estudados quando o assunto é contaminação por líquidos da indústria petrolífera. Na literatura brasileira, o cenário não é diferente, pois comumente são encontrados trabalhos voltados à percolação desses fluidos em meios porosos. Contudo, em locais de extração de óleo bruto, há escassez de estudos voltados para a percolação das fases aquosas do petróleo nos meios porosos; bem como, deficiência no entendimento das interações do óleo bruto e da água de produção na ocorrência de vazamentos em solos. Diante disso, este trabalho se justifica devido à escassez de informações necessárias à gestão de acidentes e extravasamentos que frequentemente ocorrem em campos de extração de petróleo; e à aplicação de planos de contingência na solução do problema ambiental.

O entendimento do comportamento da percolação de óleo bruto, água de produção e efluente tratado da água de produção em solos arenosos, poderá auxiliar na simulação ou modelagem da percolação de solutos miscíveis em subsuperfície. Assim, este estudo visa estimar os parâmetros de transporte (R<sub>d</sub>, D<sub>h</sub> e α<sub>L</sub>), os quais podem ser utilizados em simulações numéricas, auxiliando na criação de planos de contingência, e medidas emergenciais aplicáveis aos locais de interesse.

No Brasil, a Resolução CONAMA Nº 420 de 28 de dezembro de 2009, estabelece valores orientadores de qualidade do solo e águas subterrâneas no que tange à presença de substâncias químicas, indicando procedimentos para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas. Entretanto, essa normativa não

apresenta, por exemplo, valores orientadores para hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP), fator que obriga o gestor ambiental à consultar outras normas como a Lista Holandesa de Valores de Qualidade do Solo e da Água Subterrânea e a Norma de Ontário, estabelecida pelo Ministério do Meio Ambiente de Ontário, Canadá em 2007. Assim, a ausência de normas técnicas brasileiras específicas para avaliação dos impactos com vazamentos de HTP continua sendo um obstáculo para a gestão de planos de contingência em áreas de produção de petróleo.

### 1.1 Objetivos

### 1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral do trabalho foi determinar os parâmetros de transporte (R<sub>d</sub>, D<sub>h</sub> e α<sub>L</sub>) associados à percolação dos fluidos produzidos durante a exploração de petróleo, em amostras de solos naturais extraídas de campos de petróleo do Rio Grande do Norte e do Ceará.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar o comportamento hidráulico dos fluidos percolados nos solos naturais do Rio Grande do Norte e Ceará;
- Testar a coluna de percolação (aparato experimental de grandes dimensões) na realização de ensaios de coluna em amostras indeformadas de solos;
- Executar os ensaios de percolação de óleo bruto, água de produção e efluente tratado de água de produção nos solos naturais;
- Gerar as curvas de chegada para os fluidos e efetuar a modelagem matemática;
- Determinar os parâmetros de transporte (Rd, Dh e αL) da movimentação de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) nos solos naturais;
- Avaliar o comportamento dos hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) na interação solo/soluto.

Neste trabalho, o Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica acerca do fluxo de fluidos em meios porosos, dos mecanismos de transportes de solutos, das equações de transporte unidimensional e dos métodos de ensaios para obtenção de parâmetros de transportes (R<sub>d</sub>, α, D<sub>h</sub>). No capítulo 3 são descritos a caracterização dos solos e fluidos e os teste preliminares das colunas de percolação. No capítulo 4 são apresentados os procedimentos preliminares para execução dos ensaios e os ajustes obtidos para determinação da metodologia final, com a inserção da secagem prévia dos corpos de prova, estabelecimento do regime estacionário e execução dos ensaios de coluna com percolação dos fluidos de interesse.

O capítulo 5 versa sobre os resultados e discussões da parte experimental. No capítulo 6 são apresentadas as conclusões, comentários e sugestões para trabalhos futuros. Ao final constam as referências bibliográficas, o anexo e os apêndices complementares à pesquisa.

### 2 REVISÃO DE LITERATURA

#### 2.1 Fluxo de fluidos em meios porosos

#### 2.1.1 Potenciais de água no solo

A maneira como a água se distribui nos vazios do solo desempenha um papel fundamental no entendimento do fluxo de água no meio poroso. Nos solos não saturados, a permeabilidade varia a depender do potencial (ou sucção) atuante.

Buckingham (1907), um dos pioneiros no estudo sobre o movimento da água no interior do solo, introduziu pela primeira vez o conceito de potencial energético no solo. Desde então, o potencial total no solo não saturado passou a agrupar outras parcelas energéticas decorrentes de fenômenos osmóticos e de absorção, da posição da partícula, da temperatura, da velocidade e da pressão sobre o fluido (BUCKINGHAM,1907; BARVER *et al.*, 1972 *apud* MACHADO, 1998).

A Equação (1) mostra os principais potenciais de energia:

$$\psi_{total} = \psi_{temp} + \psi_z + \psi_{cin} + \psi_p + \psi_{pn} + \psi_m + \psi_{osm}$$
(1)

Em que  $\psi_{total}$  = Potencial total da água no solo (kPa);  $\psi_{temp}$  = Potencial térmico da água no solo (kPa);  $\psi_z$  = Potencial gravitacional (kPa);  $\psi_{cin}$  = Potencial cinético da água no solo (kPa);  $\psi_p$  = Potencial de pressão da água no solo (kPa);  $\psi_{pn}$  = Potencial pneumático da água no solo (kPa);  $\psi_m$  = Potencial matricial da água no solo (kPa);  $\psi_{osm}$  = Potencial osmótico da água no solo (kPa).

O potencial matricial, da Equação (1), representa o efeito da capilaridade e de adsorção sobre a água disponível no solo, e é representado pela Equação (2).

$$\psi_m = \psi_{cap} + \psi_{ads} \tag{2}$$

Em que  $\psi_m$  é o potencial matricial da água no solo (kPa);  $\psi_{cap}$  é o potencial capilar da água no solo (kPa) e  $\psi_{ads}$  é o potencial de adsorção da água no solo (kPa).

O potencial capilar representa o efeito da capilaridade ( $\psi_{cap}$ ) na energia da água e é resultado das forças de atração entre as moléculas de água. A adsorção se caracteriza pela fixação da água à superfície das partículas sólidas da matriz porosa. Conforme Machado (1998), a componente capilar ( $\psi_{cap}$ ) tem importância no domínio de baixas sucções (predominante em solos arenosos), enquanto a componente de adsorção (ψ<sub>ads</sub>) tem importância no domínio de altos valores de sucção (predominante em solos argilosos).

Devido à atração elétrica, as moléculas de água presentes em solos aderem à superfície das partículas de argila, as quais se encontram desbalaceadas eletricamente. Assim, na vizinhança da partícula sólida forma-se um campo elétrico que varia de intensidade com aumento da distância, deixando as moléculas de água paulatinamente mais disponíveis para o fluxo (HILLEL, 1971; MACHADO, 1998; SILVA, 2005; VILASBOAS, 2013).

A presença de água na forma adsorvida, bem como sob os meniscos capilares, é mais importante em solo argiloso e em altas sucções e é influenciada pelo campo elétrico da dupla camada e pelos cátions trocáveis presentes. Em solos arenosos, o efeito da adsorção é desprezado e o efeito capilar predomina. Assim, de um modo geral, o potencial matricial resulta da combinação destes dois mecanismos que não podem ser facilmente separados, e deve ser usado para denotar o efeito total resultante da afinidade da água em toda a matriz do solo, composta dos poros e da superfície das partículas (HILLEL, 2003).

Os potenciais matriciais e osmóticos podem ser tratados pelas suas pressões correspondentes, a sucção matricial e a sucção osmótica, conforme Equação (3). A sucção representa a quantidade de energia que o solo dispõe para reter água. O termo sucção pode ser definido como sucção total, matricial ou osmótica, isto, porém, depende das condições do meio. Assim, a equação é dada por:

$$S_t = S_0 + S_m \tag{3}$$

Em que  $S_t$  é a sucção total (kPa),  $S_o$  a sucção osmótica e  $S_m$  a sucção matricial.

A sucção osmótica está relacionada a diferença de concentração de solutos na água; enquanto que a sucção matricial se relaciona com às forças de adsorção e capilaridade, as quais dependem da matriz do solo (LIMA E RODRIGUES, 2015). Quando a solução no solo apresenta uma concentração salina relativamente baixa ou quando não há impedimento nos transportes de solutos, pode-se desprezar o potencial osmótico. Neste caso, a sucção total passa a ser função apenas da sucção matricial. A sucção no solo está intimamente ligada à granulometria, ao arranjo estrutural de suas partículas, à porosidade, ao estado de tensões, e, também, à distribuição dos poros na matriz e ao teor de matéria orgânica (SOUSA, 2012).

#### 2.1.2 Curva característica de retenção e modelos matemáticos

A relação da quantidade de água ou outro fluido retido nos vazios do solo e a pressão exercida para sua retirada é descrita como a curva de retenção do fluido no solo ou curva característica do fluido no solo. Esta curva fornece importantes parâmetros para compreensão do comportamento do solo, tais como: valor de entrada de ar, umidade de saturação e umidade residual de um solo (VAN GENUCHTEN, 1980; HILLEL, 2003; SOUSA, 2012; JÚNIOR *et al.*, 2015).

Os processos de umedecimento e drenagem determinam a curva de retenção. O processo de drenagem consiste em saturar a amostra e impor sucções matriciais crescentes, provocando a redução da umidade. O umedecimento é feito com a amostra seca, a qual é submetida a potenciais matriciais decrescentes ocasionados pelo aumento do conteúdo de água. Cada um desses dois métodos produz uma curva contínua, mas as duas curvas, em geral, não serão idênticas (HILLEL, 2003; SOUSA, 2012).

A curva de umedecimento (curva inferior da Figura 1a) mostra, para um mesmo valor de umidade volumétrica, valores de sucção inferiores àqueles presentes na curva de drenagem (curva superior da Figura 1a). A diferença entre as trajetórias seguidas para obtenção da curva de retenção é denominada histerese e pode ser explicado na Figura 1b. Assim, valores idênticos de sucção, representados por meniscos similares de raios (r) correspondem à dois diferentes volumes do fluido presente no meio. Maior volume (Figura 1b-1) no processo de drenagem; e menor volume no processo de umedecimento (Figura 1b-2).



Figura 1: Curva de retenção de água no solo: (a) curva de retenção: processo de drenagem e processo de umedecimento; (b) efeito da histerese: 1-processo de drenagem e 2-processo de umedecimento (HILLEL, 2003).

Para Hillel (2003), a histerese é explicada pela irregularidade na geometria dos poros, pelo efeito do ângulo de contato e pela presença de bolhas de ar oclusas durante os fenômenos de drenagem ou umedecimento. As curvas de retenção de fluidos no solo são geralmente apresentadas em termos de umidade volumétrica (eixo das ordenadas) em função da sucção matricial (eixo das abscissas). Contudo, outras configurações da curva de retenção podem aparecer na literatura, com o uso da umidade gravimétrica (ou grau de saturação), ambas em função da sucção matricial. A Figura 2 apresenta como exemplo os formatos das curvas de retenção para diferentes tipos de solo.



Figura 2: Formatos das curvas de retenção para diferentes tipos de solo (JÚNIOR *et al.*, 2015).

Para a modelagem e ajuste das curvas de retenção, os modelos mais utilizados são: de van Genutchen (1980) e Fredlund e Xing (1994), descritos a seguir:

#### • Modelo de van Genutchen (1980)

A equação de ajuste da curva característica de van Genutchen (1980) pode ser dada pela Equação (4).

$$\theta_{\rm w}\left(\psi\right) = \theta_{\rm r} + \frac{\theta_{\rm s} - \theta_{\rm r}}{\left[1 + (\alpha\psi)^n\right]^m} \tag{4}$$

Em que  $\theta_w$  é a umidade volumétrica (adimensional),  $\theta_r$  representa o teor de umidade volumétrica residual (adimensional);  $\theta_s$  é a umidade volumétrica saturada ou porosidade (adimensional);  $\alpha$  (kPa), *n* e m=1 – 1/n (adimensionais) são parâmetros de ajuste do modelo.

• Modelo de Fredlund e Xing (1994)

O modelo para curva de retenção de Fredlund e Xing (1994) é dado pela Equação (5).

$$\theta_w = \frac{C_{\psi} * \theta_s}{\left[\ln(e + \left(\Psi/a_f\right)^{n_f})\right]^{m_f}}$$
(5)

Onde:  

$$C_{\psi} = 1 - \frac{\ln(1 + (\Psi/\Psi r))}{\ln(1 + (\Psi_0/\Psi r))}$$

Em que  $\theta_w$ ,  $\theta_s$  representam os mesmos parâmetros do modelo de Genuchten (1980) e  $\alpha_f$  (kPa),  $n_f$  (adimensional) e  $m_f$  (adimensional) são parâmetros de ajuste do modelo de Fredlund e Xing (1994). O termo C<sub>\u03c0</sub> permite a aplicação do modelo para uma faixa que ultrapassa a saturação residual, representativo da condição de drenagem completa.

As definições das variáveis do modelo apresentado são ilustradas na Figura 3.


Figura 3: Variáveis do modelo de Fredlund e Xing (1994).

#### 2.1.3 Condutividade hidráulica em meios porosos

A condutividade hidráulica é classicamente definida como a facilidade do movimento da água no solo função do conteúdo de água. O termo condutividade hidráulica tem sido geralmente usado como sinônimo de permeabilidade do solo em uma condição de não saturação, sendo o coeficiente de permeabilidade um termo usado para se referir à condição saturada. A condutividade hidráulica reflete as características hidrodinâmicas do solo em função da saturação (HILLEL, 1971; SOTO, 2004; GONÇALVES E LIBARDI, 2013).

No presente trabalho, seja qual for o líquido percolante, será usada a designação permeabilidade para se referir à condutividade hidráulica saturada e condutividade hidráulica não saturada para os casos de fluxo em meios não saturados.

A permeabilidade foi determinada pela primeira vez mediante experimentos realizados pelo engenheiro Henry Philibert Gaspard Darcy em 1856. O experimento baseou-se num ensaio de infiltração através de filtros de areia, onde a água movimentava-se de um reservatório para o outro devido a diferença de cota (CARVALHO, 2015; BROWN, 2002). A Figura 4 ilustra o esquema realizado por Darcy.



Figura 4. Esquema ilustrativo do experimento de Darcy (OLIVEIRA, 2001).

Com a realização do experimento, Darcy percebeu que havia variação da permeabilidade para diferentes tipos de areias, evidenciando que a mudança na textura dos solos influenciava na permeabilidade e, consequentemente, na velocidade de descarga (BROWN, 2002; CARDOSO, 2006).

A velocidade de percolação definida por Darcy (1856), pode ser escrita pela Equação (6).

$$v = k_{sat}i \tag{6}$$

Em que  $k_{sat}$  é o coeficiente de permeabilidade do solo (L/T) e i=  $\Delta$ H/L representa o gradiente de energia de água no solo (adimensional). A Lei de Darcy escrita na forma da Equação (6) é válida somente para os casos de fluxo laminar em meios granulares, homogêneos e isotrópicos.

#### 2.1.3.1 Permeabilidade de solos grossos

Para o caso de solos arenosos não reativos e saturados, o físico Perley G. Nutting (1930) mostrou que o coeficiente de permeabilidade é função das propriedades do fluido percolante, como a viscosidade dinâmica ( $\mu$ ) e a densidade ( $\rho$ ), dado pela Equação (7).

$$k = \frac{K \rho g}{\mu}$$
(7)

Em que g é a constante gravitacional (LT<sup>-2</sup>); ρ é a densidade do fluido (ML<sup>-3</sup>); μ é a viscosidade absoluta ou dinâmica do fluido (ML<sup>-1</sup>T<sup>-1</sup>); e K é o coeficiente de permeabilidade absoluta, ou intrínseca, dado em (L<sup>2</sup>). O K é considerado uma propriedade inerente dos solos granulares e independente das características dos fluidos percolantes. A Equação (8) de Kozeny-Carman relaciona a permeabilidade absoluta às propriedades geométricas da matriz porosa (HILLEL, 1971; GUERRERO, 2017).

$$K = \frac{n^3}{F \times se^2 \times (1-n)^2} \tag{8}$$

Em que n é a porosidade do meio poroso (adimensional), F é o fator de forma, (adimensional) e se é a superfície específica (L<sup>2</sup>L<sup>-3</sup>).

#### 2.1.3.2 Permeabilidade de solos finos

A permeabilidade intrínseca em solos com frações argilosas é afetada pela interação fluido/solo, em razão do acúmulo de cargas elétricas na superfície dos argilominerais e da sua grande superfície específica, sendo dependente da polaridade do fluido, da troca catiônica, do grau de compactação dos solos e da estrutura do meio poroso, entre outros fatores contribuintes (MICHEL 1976 apud MACHADO *et al.*, 2016).

Fernandez & Quigley (1985) evidenciaram que a constante dielétrica do fluido percolante influencia fortemente nos valores de permeabilidade de solos com significativas frações de argilas. Desse modo, a Equação (7) definida por Nutting (1930), é somente aplicável quando a fração argilosa é insignificante.

Oliveira (2001) investigou e modelou, matematicamente, a permeabilidade de sedimentos argilosos percolados por diferentes fluidos. Os sedimentos utilizados foram bentonita (arranjo estrutural do tipo 2:1) e caulinita (arranjo estrutural do tipo 1:1), os quais foram misturados, em diferentes proporções, a uma areia pura uniforme. As curvas de permeabilidade em função da composição do solo e para diferentes líquidos são apresentadas na Figura 5.



Figura 5. Curvas de permeabilidade para fluidos com distintas constantes dielétricas em função do teor de sedimentos: (a) bentonita; (b) caulinita (OLIVEIRA, 2001).

A Figura 5a e Figura 5b mostram claramente que a permeabilidade decresce em ambos os casos em função do aumento da fração fina. Quanto aos líquidos, no solo com bentonita (Figura 5a), percebe-se a redução da permeabilidade com o aumento da constante dielétrica (ε). Entretanto, as curvas de permeabilidade para o solo com teores variados de caulinita (Figura 5b), apresentam-se próximas, não se distinguindo em função da constante dielétrica dos líquidos e isto evidencia a menor reatividade da caulinita quando comparada à bentonita (OLIVEIRA, 2001). Ao comparar as curvas de permeabilidades da Figura 5a e Figura 5b, percebe-se que, para líquidos orgânicos, a permeabilidade para os solos com bentonita são maiores quando comparadas aos solos com caulinita. Isto pode ser explicado pela teoria da camada dupla (item 2.1.3.3) onde os líquidos orgânicos, com baixa polaridade, são menos atraídos pelas partículas dos argilominerais.

Diante disso, é correto afirmar que a mineralogia do solo influencia significativamente na adsorção e retenção de líquidos contaminantes. Para representar a influência da constante dielétrica do fluido em relação a sua permeabilidade intrínseca, Oliveira (2001) propôs a Equação (9).

$$k = \rho \frac{g}{\mu} (\frac{1}{5}) [\frac{n^3}{(n-1)^2}] \frac{B}{\varepsilon^N}$$
(9)

Em que p é a densidade do líquido percolante, µ é a viscosidade do líquido percolante, g é a constante de aceleração gravitacional, n é a porosidade do solo (adimensional); N é um parâmetro dependente do tipo de solo e representa o conteúdo de argila; B representa a razão entre a permeabilidade do meio percolado por líquidos

orgânicos e a permeabilidade do meio percolado por água e ε representa a constante dielétrica do fluido percolante.

Cardoso (2011), utilizando resultados de ensaios de permeabilidade juntamente com valores do índice de plasticidade e constante dielétrica do fluido, propôs uma equação matemática baseada na afinidade elétrica entre o solo e o fluido percolante, conforme Equação (10).

$$\log\left(\frac{k_{\exp}}{k_{nutting}}\right) = a\left(\frac{\varepsilon_w}{\varepsilon} - 1\right)^b \frac{IP^{(e+f,IP)}}{c + d + IP^{(e+f,IP)}}$$
(10)

Em que, *a*, *b*, *c*, *d*, *e* e *f* são constantes de ajuste; k<sub>Nutting</sub> é a permeabilidade do solo calculada através da equação de Nutting [Equação (7)] e expressa em termos de (LT<sup>-1</sup>); IP - índice de plasticidade (adimensional),  $\varepsilon$  é a constante dielétrica do fluido utilizado e  $\varepsilon_w$  a constante dielétrica da água (adimensional).

Machado *et al.* (2016), utilizando experimentos de permeabilidade em solos de texturas variáveis, propôs uma equação derivada do modelo de Nutting (1934). O intuito foi obter valores de permeabilidade do solo para diferentes fluidos usando a permeabilidade à água como base e levando em consideração a interação solo/fluido para determinação da permeabilidade em solos argilosos. A Equação (11) representa o modelo proposto.

$$\log\left(\frac{k_{\exp}}{k_{nutting}}\right) = a\left(\frac{\varepsilon_w}{\varepsilon} - 1\right)^b \left[1 - \exp\left[\frac{-cIP}{c+IP}\log\left(\frac{k_{ref}}{k_w}\right)\right] + \frac{IP}{c+IP}\left[d\log\left(\frac{k_{ref}}{k_w}\right) + \frac{e}{1 - S_{rw}}\right]\right]$$
(11)

Em que a, b, c, d, e e  $k_{ref}$  são constantes do modelo (adimensionais),  $k_w$  é a permeabilidade de referência à água;  $S_{rw}$  o grau de saturação. E os parâmetros  $k_{Nutting}$ , IP,  $\epsilon$  e  $\epsilon_w$  são os mesmos da equação proposta por Cardoso (2011).

#### 2.1.3.3 Características influentes na permeabilidade dos solos

As características da matriz porosa mais intervenientes na permeabilidade dos solos são: teor de umidade, grau de saturação, mineralogia, distribuição granulométrica, tamanho das partículas, estrutura e compactação (LAMBE E WHITMAN, 1969 *apud* CARVALHO, 2015; SHARMA E LEWIS, 1994 *apud* CARVALHO, 2015). Por outro lado, as propriedades mais importantes dos fluidos para a permeabilidade são: constante dielétrica ( $\epsilon$ ), a viscosidade ( $\mu$ ) e a densidade ( $\rho$ ), as

quais exercem forte influência na velocidade de percolação dos fluídos em meios porosos.

Para explicar os efeitos das iterações líquido/partícula na permeabilidade, as teorias da camada dupla de Gouy-Chapman (1910-1911) e Stern (1924) têm sido as mais difundida. A Figura 6 exibe os modelos de teorias para explicar o fenômeno camada dupla em função da distribuição de cátions.



Figura 6: Modelo Gouy-Chapman e Stern com distribuição dos cátions próximo à superfície da partícula de argila (ADAPTADO ARNOLD, 1978 *apud* GUERRERO, 2017).

A teoria da camada dupla foi proposta por Stern (1924), resultado da adaptação do modelo de Gouy-Chapman (1910-1911). O modelo de Gouy-Chapman (1910-1911) assume que os cátions próximos à superfície são permutáveis (Figura 6a). No modelo de Stern (1924), admite-se que os cátions do fluido estão fortemente aderidos às partículas de argila, formando uma camada finita (primeira camada) que não participa do processo de fluxo. Na segunda camada, a intensidade do campo elétrico decresce gradativamente com a distância, permitindo que os cátions do soluto fiquem

livres em volta das partículas sólidas (ALLEONI E CAMARGO, 1994; BERKOWITZ *et al.*, 2008; MACHADO E VILAR, 2015). Esta região é chamada de zona difusa. Assim, a camada finita (fixa) e a camada difusa compõem a camada dupla.

O efeito da camada dupla é pronunciado quando líquidos com altos valores de constante dielétrica (ex: água,  $\varepsilon$ =80), percolam na matriz porosa gerando expansão dos minerais de argila e redução do tamanho dos poros disponíveis para fluxo. Esse fenômeno ocasiona diminuição da permeabilidade (CARVALHO, 2015). Porém, quando percolam líquidos de baixa constante dielétrica (ex: gasolina pura,  $\varepsilon$ =2,07) em solos argilosos a permeabilidade é superior à permeabilidade do mesmo solo à água, porque estes líquidos não são fortemente atraídos pelas superfícies das partículas de argila e não geram expansão dos minerais de argila, proporcionando, dessa forma, o fluxo de líquidos orgânicos.

Além da constate dielétrica, outras propriedades físico-química exercem influência na permeabilidade. A capacidade de troca catiônica (CTC) e a superfície específica (SE) são parâmetros de grande interesse para estudo da reatividade da matriz porosa, pois estes revelam estreita relação com o tipo e a quantidade de minerais presentes na matriz do solo. Os altos valores de superfície específica das partículas sugerem solos com elevada capacidade de troca catiônica, reflexo da capacidade de atração de cátions para o interior das camadas dos argilominerais. Este fator torna-se preponderante para a avaliação dos fenômenos de adsorção dos contaminantes (CARVALHO *et al.*, 2015). A Tabela 1 apresenta um resumo dessas propriedades para alguns minerais presentes em solos.

| Minerais presentes no solo         | Superfície específica<br>(m²g-1) | Tamanho do grão (µm) | CTC molkg-1 |
|------------------------------------|----------------------------------|----------------------|-------------|
| Feldspato                          | 0,0-2,0                          | -                    | 0,2         |
| Quartzo                            | 1,0 -3,6                         | -                    | 0,6-5,3     |
| Gibbsita                           | ~50                              | <0,1                 | 0,2-3       |
| Caulinita (1:1)                    | 10-70                            | 0,5-5,0              | 3-15        |
| Magnetita                          | 4-100                            | -                    | -           |
| Clorita (1:1)                      | 70-100                           | 0,1-2                | 1-2,5       |
| llita (2:1)                        | 80-120                           | 0,1-2,0              | 30-40       |
| Mica                               | 100-200                          | -                    | 0,1-0,4     |
| Ferrihidrita                       | 100-400                          | -                    | -           |
| Vermiculita (2:1)                  | 550-700                          | 0,1-5,0              | 100-210     |
| Montimorilonita ou Esmectida (2:1) | 620-770                          | 0,001-1              | 80-150      |

Tabela 1. Propriedades de minerais e argilominerais presentes em solos.

Fonte: FRIPIAT, 1964 apud JURY et al., 1991; CARVALHO, et al., 2015; AVILA, 2017.

O feldspato, o quartzo e a mica são minerais primários, os quais herdam a composição do material de origem. No processo de formação do quartzo, devido às ligações covalentes, o balanço de cargas é nulo, conferindo alta estabilidade e inatividade química. A estrutura e a baixa superfície específica do feldspato e do quartzo conferem a esses minerais baixa capacidade de troca catiônica (CTC). A muscovita é um tipo de argilomineral pertencente ao grupo das micas e encontrado em granitos e gnaises. Comumente a muscovita são encontradas em arenitos e depósitos aluvionares. Minerais como gibbsita são formados de polímeros hidratados que ao perder água cristalizam-se (CORRÊA, 2003; BRINGHENTI, 2010).

A caulinita é considerada um mineral secundário resultante da intemperização de micas e feldspatos, geralmente presente em solos de regiões tropicais e subtropicais. O argilomineral caulinita apresenta estrutura do tipo 1:1 com ligações fortes do tipo O-OH ou pontes de hidrogênio. Devido à sua configuração fechada, a caulinita não permite a entrada de moléculas de água entre suas camadas, resultando num mineral não expansível, de baixa atividade e com pouco potencial de adsorção de contaminantes. A baixa capacidade de troca catiônica da caulinita, deve-se a neutralidade do material e ao fato do aparecimento de cargas na superfície não ser significativo (CORRÊA, 2003; BRINGHENTI, 2010).

A clorita apresenta estrutura do tipo 2:1, semelhante a mica com lâminas adicionais de octaedro de magnésio ou de gibbsita formando a estrutura do tipo 2:1:1 (BRINGHENTI, 2010). Devido aos tipos de ligações, a carga elétrica é praticamente nula conferindo baixa capacidade de troca catiônica (CTC: 1 - 2,5 molkg-1) conforme apresentado na Tabela 1.

A ilita, assim como clorita, esmectita e vermiculita são argilominerais do grupo dos filossilicatos, os quais apresentam lâminas sobrepostas de tetraedros de silício. A ilita apresenta estrutura do tipo 2:1 e é classificada como um mineral secundário, porém apresenta baixa expansividade. A vermiculita é altamente expansível e quando presente nos solos confere alta plasticidade, pois possui superfícies internas entre as camadas, capazes de atuar na absorção de água, de compostos orgânicos e de cátions (BRINGHENTI, 2010). A esmectida é um argilomineral altamente expansível com camadas estruturais que permitem a existência moléculas de água com arranjos orientados e regulares coordenando cátions trocáveis que podem dar lugar a certas moléculas orgânicas. Daí o alto poder em reter água e expandir (BRINGHENTI, 2010).

A vermiculita, assim como a emectita, apresenta alta superfície específica e pertence ao grupo mineral do tipo 2:1 resultantes do intemperismos das micas.

Assim, ao conhecer a composição mineralógica dos solos, a superfície específica (SE) e a capacidade de troca catiônica (CTC) pode-se ter uma noção da capacidade de retenção dos solos frente à percolação de espécies químicas.

#### 2.1.3.4 Condutividade hidráulica não saturada

Para condição de não saturação, a condutividade hidráulica decresce conforme decréscimo da umidade no solo, fator importante na definição das características hidrodinâmicas do solo (HILLEL, 1971; FREDLUND e XING, 1994).

A condutividade hidráulica não saturada pode ser determinada por mecanismos diretos, por meio de ensaios de laboratório ou de campo e por mecanismos indiretos, determinados por relações empíricas obtidas na literatura. Os métodos experimentais supõem a validade da Lei de Darcy, em que a velocidade de fluxo e o gradiente de energia total da água são proporcionais (SOTO, 2004; SOUSA, 2012).

A depender do tamanho da amostra, os métodos de laboratório podem não ser representativos quando extrapolados para uma área em grande escala. Já em condições de campo, a extrapolação para grandes áreas é mais adequada, sendo o método do perfil instantâneo (MPI) o mais utilizado (NETTO, 1994; SOTO, 2004). No MPI, a condutividade hidráulica é calculada em função da variação do conteúdo de água, conforme Equação (12).

$$k(\theta) = \frac{\int_0^L (\partial \theta / \partial t) \, dz}{[\partial \Psi / \partial z]_L} \tag{12}$$

Em que  $\partial \theta / \partial t$  representa a variação do conteúdo de água com o tempo e  $\partial \Psi / \partial z$  representa a variação do potencial total da água do solo com a posição. O potencial total é definido como a soma dos potenciais matricial e gravitacional; z é a coordenada vertical de posição, positiva de baixo para cima, com referência à superfície do solo.

A condutividade hidráulica não saturada pode também ser obtida analiticamente, como nos modelos de van Genutchen (1980) e Fredlund e Xing (1994). Por meio de fundamentos apresentados por Mualem (1976), van Genutchen (1980) utilizou a curva característica de retenção de água no solo para calcular analiticamente a condutividade hidráulica não saturada, a qual é dada pela Equação (13).

$$k(\theta) = k_{sat} w^{l} \left[ 1 - \left( 1 - \omega^{\frac{1}{m}} \right)^{m} \right]^{2}$$
(13)

$$\omega = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r}$$
(14)

Em que  $\omega$  é denominado de saturação efetiva do solo (adimensional), k<sub>sat</sub> é a permeabilidade do solo saturado (L/T); l é um coeficiente empírico aproximadamente igual a 0,5 para a maioria dos solos e m é o mesmo coeficiente utilizado nos ajuste das curvas características de retenção de água no solo (CCRA) de van Genutchen.

Fredlund e Xing (1994) apresentaram um modelo que depende da umidade volumétrica no intervalo de sucção (0 e 10<sup>6</sup> kPa) para calcular a condutividade hidráulica não saturada. O modelo é expresso conforme Equação (15).

$$k(\psi) = k \frac{\sum_{i=j}^{N} \frac{\theta(e^{y}) - \theta(\psi)}{e^{y_i}} \theta'(e^{y_i})}{\sum_{i=1}^{N} \frac{\theta(e^{y}) - \theta_s}{e^{y_i}} \theta'(e^{y_i})}$$
(15)

Em que *e* é o número natural neperiano (*e*  $\approx$ 2,718), y é uma variável de integração que representa o logaritmo da sucção, i é um contador pertencente ao intervalo de j para N valores de sucção, j é o último valor de sucção de retenção de água considerado no intervalo de integração; N é o valor máximo de sucção,  $\Psi$  é a sucção correspondente ao ponto j e  $\theta$ ' é a primeira derivada da Equação (5).

A curva de condutividade hidráulica calculada com base na curva característica de retenção (Figura 7), mantém a correpondênca para o fenômeno de histerese. Entretanto, o efeito desaparece quando a condutividade é expressa em termos de umidade volumétrica (FREDLUND E RAHARDJO, 1993), conforme Figura 8.



Figura 7. Fenômeno da histerese: (a) curva característica de retenção em função da sucção; (b) curva de condutividade hidráulica em função da sucção (ADAPTADO FREDLUND E RAHARDJO, 1993).



Figura 8. Curvas de condutividade hidráulica no processo de umedecimento e drenagem *versus* umidade volumétrica (ADAPTADO FREDLUND E RAHARDJO, 1993).

#### 2.2 Transporte de solutos em meios porosos

O termo transporte de solutos é descrito por Van der Perk (2007) como a ação conjunta dos fenômenos de migração, deslocamento e armazenamento de substâncias químicas na matriz porosa realizados através da percolação de líquidos e/ou gases, ou seja, é o transporte dos componentes químicos de fontes naturais ou antrópicas que de forma diluída são transportados pela água (BERKOWITZ *et al.*, 2008; DÍAZ-SÁNCHEZ, 2011).

Dentre as propriedades dos fluidos que influenciam no transporte de solutos pode-se destacar: densidade, viscosidade, concentração do contaminante, polaridade

medida pela constante dielétrica, solubilidade, cossolvência, volatilidade, toxidez, DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), DQO (Demanda Química de Oxigênio), pressão de vapor, pH e potencial iônico (MONCADA, 2004; TEIXEIRA, 2012; SOUSA, 2012).

Em relação ao meio poroso, destacam-se como características fundamentais para o transporte dos solutos: a distribuição de vazios na matriz, a granulometria, a mineralogia, o grau de saturação do meio, a capacidade de troca catiônica, o teor e o tipo de matéria orgânica. Já as variáveis ambientais são caracterizadas pelas condições climáticas, hidrogeológicas, aeróbias/anaeróbias, temperatura, pressão atmosférica, potencial redox e fator tempo (MONCADA, 2004). Da interação fluido/matriz porosa destacam-se os coeficientes de partição, medidos pelos coeficientes de partição do solo (Kd), coeficiente de partição carbono orgânico (Koc) e coeficiente de partição octanol/água (Kow).

Divididos em inorgânicos ou orgânicos, os solutos devem ser classificados para que haja adequado entendimento do seu comportamento em superfície ou subsuperfície. Os inorgânicos são caracterizados como metais, base, ácidos e sais; os orgânicos possuem em sua estrutura carbono e, geralmente, hidrogênio e oxigênio.

Os compostos orgânicos líquidos, geralmente possuem baixa solubilidade em água (imiscíveis), sendo chamados de NAPL (*Non Aqueous Phase Liquids*); os que exibem densidades menores que a da água são os LNAPLs (*Light Non Aqueous Phase Liquids*) e quando possuem densidade maior que a da água são denominados de DNAPLs (*Dense Non Aqueous Phase Liquids*). Estas classificações são importantes para entender como os hidrocarbonetos de petróleo são transportados no interior do solo (PICARELLI, 2003; SOUSA, 2012; BARBOSA *et al.* 2015). A Figura 9 ilustra as diferentes migrações de espécies químicas e hidrocarbonetos no subsolo.



Figura 9. Migração de espécies químicas e hidrocarbonetos no subsolo: (a) Transporte de espécies químicas proveniente de um depósito industrial; (b) Transporte de hidrocarbonetos pela zona vadosa e acumulação na zona subjacente à linha freática; (c) Transporte de hidrocarbonetos com densidades diferentes (ADAPTADO BEAR & CHENG, 2010).

Na Figura 9a o contaminante proveniente de um depósito industrial, por exemplo, é transportado pela água para os pontos de afloramento (rios, lagos, ou poços de bombeamento). A Figura 9b mostra uma fonte de liberação de hidrocarbonetos leves (LNAPL) para o meio subterrâneo. Neste caso, a fase livre, pouco ou não miscível em água, se distribui sobre o topo do aquífero freático. O vazamento de DNAPLs, ilustrado na Figura 9c, sofre dispersão ao encontrar a zona saturada e, com o tempo, as espécies químicas tendem a se depositar sobre o topo da camada mais profunda (BEAR & CHENG, 2010; DÍAZ-SÁNCHEZ, 2011; SOUSA, 2012).

Os mecanismos que governam o transporte de solutos se dividem, basicamente, em físicos e químicos; e operam em escalas espaciais e temporais diferentes. O processo físico está relacionado à movimentação física do solutos através da matriz porosa, envolvendo mecanismos de advecção e de dispersão hidrodinâmica; os processos químicos relacionam-se com a interação solo/soluto, ou seja, transferência do soluto da solução para as partículas sólidas ou vice-versa (MACHADO, 2002; VASCONCELOS, 2008; DÍAZ-SANCHEZ, 2011; TEIXEIRAS, 2012). A seguir serão explicados individualmente os mecanismos de transporte dos solutos em meios porosos.

### 2.2.1 Mecanismos físicos no transporte de solutos

Na natureza, geralmente, ocorrem de forma simultânea dois mecanismos físicos associados aos processos hidrodinâmicos, a saber, advecção e dispersão. Na advecção, o líquido percolante carrega um fluxo advectivo de solutos proporcional a sua concentração, sem que esta se altere. Contudo, o que acontece é o movimento dos solutos dentro do volume da solução por difusão e dispersão mecânica (CARVALHO *et al.*, 1999; DÍAZ-SÁNCHEZ, 2011), caracterizando o fenômeno da dispersão hidrodinâmica. A seguir, apresenta-se uma descrição detalhada de cada um dos mecanismos de transporte.

## 2.2.1.1 Mecanismo de advecção

A advecção consiste no transporte de material ou energia através de um fluido em movimento, onde o soluto move-se na direção das linhas de fluxo com velocidade igual à velocidade média da água, de maneira que a concentração não é alterada (SILVA *et al.*, 2004; BERKOWITZ *et al.*, 2008). A Figura 10 mostra a propagação de solutos de forma advectiva. Observa-se que a pluma do contaminante não se espalha (Figura 10) e os solutos diluídos são levados com a mesma velocidade linear média (v<sub>x</sub>) do fluido percolante. Diante disso os picos de concentração se mantém com a mesma altura e largura (DÍAZ-SÁNCHEZ, 2011).



Figura 10. Propagação de solutos devido ao mecanismo advectivo (DÍAZ-SÁNCHEZ, 2011).

No transporte advectivo a componente de fluxo de massa (J<sub>adv</sub>), através de uma área transversal unitária, em uma unidade de tempo, na direção x, é dada pela Equação (16).

$$J_{adv} = v_x n_e C$$

Em que C representa a concentração do soluto (M/L<sup>3</sup>); v<sub>x</sub> é a velocidade de percolação na direção do fluxo (L/T); e  $n_e$  é a porosidade efetiva do solo (adimensional). Para materiais granulares admite-se, com certa segurança, que  $n_e$  é igual a porosidade total (adimensional), n.

A equação do fluxo advectivo também pode ser exposta em termos de equação diferencial, sendo a Equação (17) expressa para um fluxo unidirecional na direção x:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v_x * \frac{\partial C}{\partial x} \tag{17}$$

#### 2.2.1.2 Mecanismo de dispersão hidrodinâmica

A dispersão hidrodinâmica constitui um mecanismo de mistura irreversível que espalha os solutos pelos caminhos percorridos, sendo função da variação da velocidade ou da concentração (MORAES, 2013; CARBAJAL SALINAS, 2017). A Figura 11a mostra que à medida que são transportados, os solutos tendem a se afastar da trajetória principal com velocidades distintas, provocando a diluição da solução. A Figura 11b exibe o mecanismo de dispersão hidrodinâmica indicado pela redução de altura do pico de concentração (diluição) e pelo aumento da largura do pico (espalhamento) (DÍAZ-SÁNCHEZ, 2011; MORAES, 2013; TEIXEIRA, 2012).





A dispersão hidrodinâmica  $(D_h)$  é constituída por duas componentes: a dispersão mecânica  $(D_m)$  e a difusão molecular  $(D_0)$ , conforme apresentado na Equação (18).

(16)

$$D_h = D_m + D_0 \tag{18}$$

A primeira componente (D<sub>m</sub>) resulta da característica mecânica do fluxo e ocorre como consequência da heterogeneidade da velocidade no interior do sistema. A segunda componente (D<sub>0</sub>) resulta da característica difusiva do fluxo e ocorre devido ao gradiente de concentração num fluido onde as espécies tanto iônicas como moleculares encontram-se dissolvidas ou diluídas (MORAES, 2013). Na difusão, o deslocamento das espécies ocorre de regiões de maior concentração para regiões de menor concentração, sem depender da velocidade do fluxo (CARVALHO *et al.*, 1999; MONCADA, 2004; TEIXEIRA, 2012).

 Coeficiente de dispersão mecânica (D<sub>m</sub>) e coeficiente de dispersividade (α)

A dispersão mecânica decorre da movimentação mecânica dos solutos na matriz porosa, ou seja, é um processo de propagação do soluto que faz com que as moléculas do fluido percorram caminhos diferentes com velocidades diferentes no interior dos poros do solo (FREEZE & CHERRY, 1979; DÍAZ-SÁNCHEZ, 2011; MORAES, 2013; CARBAJAL SALINAS, 2017).

A diferença de velocidade nos poros da matriz decorrente do atrito do fluido ao redor das partículas é uma das principais causas da dispersão do contaminante. Contudo, à medida que a distância entre as partículas aumenta, o efeito do atrito diminui, como se pode perceber pelo tamanho dos vetores mostrado na Figura 12.



Figura 12. Causas da dispersão mecânica no fluido e no solo: (a) variação da velocidade na matriz porosa; (b) variação do fluxo – [1] fluxo helicoidal, [2] redemoinhos e [3] fluxo vertical e horizontal (DÍAZ-SÁNCHEZ, 2011).

O coeficiente de dispersão mecânica (D<sub>m</sub>) é dado pela Equação (19).

$$D_m = \alpha * v_x^{\ n} \tag{19}$$

Em que D<sub>m</sub> é o coeficiente de dispersão mecânica (L<sup>2</sup>/T),  $\alpha$  é o coeficiente de dispersividade do meio (L); v<sub>x</sub> é a velocidade de percolação intersticial na direção x (L/T); n é uma constante empírica n=1-2 (FREEZE & CHERRY,1979). Porém em muitas aplicações n assume o valor unitário e a dispersão assume ser uma função linear da velocidade do fluido (DELGADO, 2007).

Em meios de textura grossa e com alta velocidade de percolação, a migração de espécies químicas pelo fenômeno da dispersão mecânica é de maior ordem de grandeza que a migração devido à difusão molecular, sendo que a geometria dos poros e a distribuição granulométrica regem as variações de velocidade do fluido e do soluto dissolvido pelos poros da matriz (BERKOWITZ *et al.*, 2008; VASCONCELOS, 2008; DÍAZ-SÁNCHEZ, 2011).

O espalhamento dos solutos no meio poroso pela dispersão mecânica é caracterizado pelo coeficiente de dispersividade ( $\alpha$ ). Para um meio isotrópico, a dispersividade é composta por duas componentes, uma na direção longitudinal ( $\alpha_L$ ) e outra na direção transversal ( $\alpha_t$ ) (DÍAZ-SÁNCHEZ, 2011). Bear (1972) *apud* Vasconcelos (2008) indica que valores da dispersividade transversal são da ordem de 1/10 da dispersividade longitudinal. Este fator foi confirmado por Gelhar *et al.* (1992), os quais para classificar os resultados da dispersividade em condições de campo avaliaram solos de 59 locais. Os autores indicaram uma variação de 1 a 10% da dispersividade transversal em relação à dispersividade longitudinal.

Feitosa *et al.* (2008) afirmam que a dispersividade longitudinal ( $\alpha_L$ ) pode ser obtida pela inclinação da curva de chegada em um ensaio de injeção contínua de um traçador. A obtenção de ( $\alpha_L$ ) por este método será apresentado no item 2.4 juntamente com a explicação dos ensaio de coluna.

Coeficiente de difusão molecular (D<sub>0</sub>) e tortuosidade (τ)

No mecanismo de difusão molecular, a migração de espécies, tanto iônicas como moleculares, dissolvidas em água ocorre independente da velocidade do fluido. Assim, o deslocamento acontece devido ao gradiente de concentração em que os solutos deslocam-se de regiões de maior concentração para regiões de menor

concentração (CARVALHO *et al.*, 1999; MONCADA, 2004; DÍAZ-SÁNCHEZ, 2011; TEIXEIRA, 2012). Em meios de baixa velocidade ( $v_x < 1x10^{-8}$  cm/s), a difusão molecular passa a ser o mecanismos predominante. A difusão molecular é dada conforme Equação (20).

$$J_{dif} = -D_0 * \frac{\partial C}{\partial x}$$
(20)

Em que  $J_{dif}$  é o fluxo difusivo de massa de soluto por unidade de área por unidade de tempo (M/TL<sup>2</sup>), D<sub>0</sub> é o coeficiente de difusão molecular em solução livre (L<sup>2</sup>/T), e  $\partial C/\partial x$  é o gradiente de concentração (M/L<sup>3</sup>/L).

Quando a concentração varia com o tempo, aplica-se a segunda Lei de Fick, Equação (21), em que:

$$\frac{\partial J_{dif}}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \tag{21}$$

Substituindo a Equação (20) na Equação (21) tem-se:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D_0 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{22}$$

O processo de difusão no transporte de solutos, ou de qualquer espécie química, em uma solução é conhecido como difusão molecular. Contudo, devido às tortuosidades do meio poroso, os solutos encontram obstruções ao longo da trajetória de fluxo, de modo que o coeficiente de difusão do soluto na matriz porosa será sempre inferior ao mesmo coeficiente se o fluxo ocorresse em um meio contendo apenas a solução. Diante disso, torna-se necessário definir um coeficiente de difusão efetiva (D<sub>e</sub>), sendo este dado pela Equação (23).

$$D_e = \tau * D_0 \tag{23}$$

Em que  $\tau = (L/L_e)^2$  é o coeficiente de tortuosidade ( $\tau \le 1$ ), representado empiricamente pela razão quadrática da distância macroscópica (comprimento L da coluna) pela distância microscópica. A distância macroscópica é definida pela linha reta entre dois pontos da trajetória de fluxo (L), e a distância microscópica é o somatório de todas as trajetórias soluto através dos poros do solo (L<sub>e</sub>).

Estudos laboratoriais indicam o intervalo dos valores de tortuosidades entre  $0,01 < \tau < 0,5$  para íons não absorventes em solos e materiais de rocha. Neto (2007)

cita coeficientes de tortuosidades de 0,4 para solos argilosos e 0,7 para solos arenosos. O coeficiente de difusão também depende do teor de umidade volumétrica dos meios parcialmente saturados (BERKOWITZ *et al.*, 2008; TEIXEIRA, 2012). Parker (1989) estimou por meio da Equação (24) que o fator de tortuosidade é função da porosidade (n) e do grau de saturação do meio (Sr).

$$\tau = n^{1/3} * S_r^{0,9} \tag{24}$$

A substituição das Equações (23) e (19) na Equação (18) resulta na equação da dispersão hidrodinâmica [Equação (25)], a qual expressa o somatório dos efeitos da dispersão mecânica ( $D_m = \alpha * v_x$ ) e da difusão molecular ( $D_e = \tau * D_0$ ).

$$D_h = (\alpha * \nu_x) + (\tau * D_0) \tag{25}$$

Com base na Equação (25) pode ser verificado que para velocidade de escoamento muito baixa ( $D_m \cong 0$ ), a difusão é o mecanismo predominante. Assim,  $D_h \cong D_e$  e a razão ( $D_h/D_0$ ) é equivalente ao coeficiente de tortuosidade (BEAR & CHENG, 2010; FETTER, 2008; *apud* DÍAZ-SÁNCHEZ, 2011). Para velocidade elevadas,  $D_e \cong 0$ , prevalecem fenômenos advectivos e  $D_h \cong D_m$ .

Na Figura 13 estão apresentados os resultados de estudos experimentais de Perkins & Johnson (1963) para o coeficiente de dispersão longitudinal de pacotes de areias não consolidadas. A Figura 13 exibe as zonas de predomínio dos mecanismos de transporte, onde a relação D<sub>h</sub>/D<sub>0</sub> é função do número de Peclet (Pe<sub>I</sub>).



Figura 13. Gráfico de D<sub>h</sub>/D<sub>0</sub> versus número de Peclet (ADAPTADO PERKINS & JOHNSON, 1963; CARBAJAL SALINAS, 2017).

A expressão da abcissa é o número de Peclet (Pe∟) dado pela Equação (26), e expressa a razão entre o fluxo advectivo e difusivo na migração de solutos em meios porosos. Autores como Freeze & Cherry (1979) e Bear & Cheng (2010) utilizam a expressão (26) para determinar o número de Peclet da partícula para condições de laboratório.

$$Pe_{\rm L} = \frac{d_{50} * v_x}{D_0}$$
(26)

Em que d<sub>50</sub> denota o diâmetro efetivo médio dos grãos para o qual 50% dos grãos passa pela peneira (L), D<sub>0</sub> é o coeficiente de difusão molecular (L<sup>2</sup>/T) e v<sub>x</sub>, a velocidade de percolação (L/T).

O trecho à esquerda da Figura 13, corresponde a baixos valores do número de Peclet ( $0 < Pe_{L} \le 0.02$ ), onde a difusão molecular é o mecanismo predominante, porque a velocidade média de fluxo é muito baixa (quase nula).

No trecho intermediário (0,02 <  $Pe_L \le 3,0$ ) a difusão molecular e a dispersão ocorrem na mesma ordem, sem predomínio de um efeito sobre o outro, existindo, dessa forma, uma zona de transição do domínio da difusão para a dispersão. No trecho à direita da Figura 13 (3 <  $P_{el} \le 10$ ), a dispersão mecânica atua como mecanismo dominante do processo. Finalmente, para valores de Peclet acima de 10 (PeL>> 10) atuam concomitantemente os fenômenos advectivos e dispersivos, sendo a dispersão mecânica o mecanismo de controle (PERKINS & JOHNSON, 1963; SHACKELFORD, 1995; DÍAZ-SÁNCHEZ, 2011; CARBAJAL SALINAS, 2017).

Para Bear e Cheng (2010), se a advecção domina, o número de Peclet pode ser definido segundo a Equação (27).

$$Pe_C = \frac{l * v_x}{D_h} \tag{27}$$

Em que  $D_h$  é o coeficiente de dispersão hidrodinâmico (L<sup>2</sup>/T), I (L) denota a distância em uma escala macroscópica definida pela trajetória de dois pontos e v<sub>x</sub>, a velocidade de percolação do fluido na matriz porosa na direção x (L/T).

A Equação (27) representa a razão entre o fluxo advectivo e dispersivo e possui a definição de "número de Peclet da coluna". O número de Peclet da coluna é expresso em termos do tamanho do comprimento do meio poroso, sendo utilizado para condições de campo (ZHENG & WANG, 1999 *apud* DÍAZ-SÁNCHEZ, 2011; BEAR & CHENG, 2010).

Quando a difusão é desprezível, ou seja,  $D_h \approx D_m = \alpha_L v_x$ , o número de Peclet de coluna [Equação (27)] torna-se,  $Pec=L/\alpha_L$ . Para problemas que envolvam a dispersividade atuando transversalmente à direção de fluxo, o número de Peclet de coluna torna-se função da largura transversal (L<sub>T</sub>) e da dispersividade transversal,  $Pec=L_T/\alpha_T$  (BEAR E CHENG, 2010). Os pesquisadores Perkins & Johnson (1963) relacionaram o Pec com coeficientes de dispersão hidrodinâmica das regiões turbulentas de misturas do fluxo.

#### 2.2.2 Mecanismos químicos no transporte de solutos

Além dos mecanismos físicos, o transporte de contaminantes em meios porosos envolvem os mecanismos químicos e biológicos, sendo essas interações de complexo entendimento e difícil mensuração.

Os processos químicos decorrentes da interação solo/soluto, são caracterizados de acordo com a perda ou o ganho de massa de solutos ou por reações de decaimentos. A separação dos mecanismos envolvidos é de difícil quantificação, pois além das limitações encontradas nas pesquisas experimentais, há escassez de

conhecimento com relação às interações solo/contaminante (DÍAZ-SÁNCHEZ, 2011). Para Machado e Zuquette (2004), os processos químicos que possuem maior relevância são: sorção/dessorção, troca iônica, complexação, oxidação/redução e dissolução/precipitação.

O processo de sorção é classificado como adsorção e absorção, sendo o primeiro caracterizado pela interação do contaminante com a superfície da matriz do solo e o segundo pela penetração do contaminante nos poros da fase sólida do solo (TEIXEIRAS, 2012). Na adsorção, dois mecanismos estão presentes: a adsorção física e a adsorção química (quimiossorção) A adsorção física refere-se ao resultado da atração de van der Walls (ligações fracas) ou forças similares; a adsorção química resulta da reação entre a superfície do sólido e do soluto, resultando na incorporação do soluto à superfície do contaminante decorrente de ligações covalentes (ligações fortes) (TEIXEIRAS, 2012).

A sorção resulta na migração de soluto diluído no fluido percolante para as partículas sólidas, reduzindo dessa forma, a concentração de espécies químicas na solução; o processo inverso é denominado de dessorção (MORAES, 2013). A dessorção caracteriza-se pela liberação das espécies químicas que estão adsorvidas na matriz do solo para a fase líquida ou gasosa do subsolo. A dessorção pode representar numa fonte de contaminação secundária, conforme afirma Teixeiras (2012). A atenuação ou aumento das concentrações do contaminante são decorrentes das interações solo/soluto e são de complexo entendimento.

A sorção física implica numa interação solo/soluto reversível decorrente da troca de cátions e ânions, função de alterações do pH. A sorção química caracterizase pela troca irreversível de elétrons entre o solo e a molécula de soluto adsorvida. (MACHADO E ZUQUETTE, 2004). Em geral, a sorção acontece nas partículas de diâmetros menores. Assim, quando um argilomineral é imerso em um líquido, a sua superfície específica favorecerá uma intensa interatividade entre o mineral e o líquido, ocorrendo então os fenômenos químicos. A capacidade dos argilominerais sorver ou trocar cátions e ânions caracteriza-se como as propriedades da troca iônica e da sorção, sendo estas relacionadas com a atividade das partículas (JURY *et al.*, 1991; OLIVEIRA, 2001).

Quando a retenção das substâncias acontece pela interação do soluto com a matéria orgânica do solo, o mecanismo químico é denominado de sorção hidrofóbica.

Este processo, é similar ao comportamento do soluto frente a um solvente orgânico como o octanol, pois a matéria orgânica do solo funciona como um meio solubilizante para os solutos dissolvidos em meio aquoso (TEIXEIRAS, 2012).

Além da sorção e dessorção, outros processos químicos podem ser operantes no solo, contudo a complexidade do entendimento de cada processo ainda é um desafio para o estudo do comportamento dos contaminantes em subsuperfície.

A troca iônica, categoria específica da adsorção, ocorre mediante as forças eletrostáticas, em que os argilominerais carregados eletricamente na superfície, tendem a equilibrar suas cargas quando em contato com a solução percolante. Quando o processo é reversível dá-se o nome de capacidade de troca catiônica. A troca de ânions, mecanismo mais complexo, se dá em substituição ao grupo das hidroxilas – [OH]<sup>-</sup> (MACHADO E ZUQUETTE, 2004; TEIXEIRAS, 2012).

Em processos como a ionização ocorre dissociação do composto em íons influenciando na mobilidade destes (LAGREGA *et al.*, 1999; apud MONCADA, 2004). No que concerne ao fenômeno da precipitação, esta depende do grau de solubilidade do elemento no meio, sendo que o excesso de soluto pode precipitar-se, separando-se da solução, a dissolução representa o inverso desse processo. A precipitação pode ocorrer na superfície dos sólidos do solo ou na água dos poros (MACHADO E ZUQUETTE, 2004; LAGREGA *et al.*, 1994 *apud* MONCADA, 2004).

Além dos mecanismos citados acima, outros processos atuam na migração de solutos como por exemplo: a cossolvência, complexação, mecanismos de degradação ou decaimento entre outros, contudo estes não serão abordados no presente trabalho.

# 2.3 Modelo matemático da migração de solutos reativos e não reativos em meios porosos

Freeze & Cherry (1979) modelaram matematicamente a migração de solutos por meio de uma equação do transporte advectivo/dispersivo baseada nas soluções adotadas por Ogata (1970) e Bear (1972). Segundo Ogata (1970), Bear (1972) *apud* Díaz-Sánchez (2011), as hipóteses fundamentais para o desenvolvimento de expressões numéricas do transporte de solutos são:

- Validade da Lei de Darcy e o gradiente de carga hidráulica sendo o único mecanismo significativo para a geração de fluxo advectivo de água e soluto;
- Uniformidade da porosidade (meio homogêneo e isotrópico). O meio poroso deve ser considerado homogêneo e isotrópico na determinação dos coeficientes de dispersividade longitudinal e transversal;
- 3. A condutividade hidráulica é constante no tempo;
- O fluxo é estacionário, ou seja, mudanças das condições do fluxo no tempo não são consideradas;
- 5. Os solutos devem ser solúveis em água.

A equação do transporte advectivo/dispersivo fundamenta-se na Lei da Conservação de Massa, e contabiliza entradas, saídas e reações ocorridas em um volume elementar representativo, neste caso de uma zona saturada do solo. Desse modo, para o caso de solutos não reativos, adotando-se, os fluxos totais de massa dos contaminantes ( $J_{total}$ ) e contabilizando as entradas e saídas no interior do elemento infinitesimal do meio poroso saturado (Figura 14), pode-se dizer que a mudança de concentração do contaminante no tempo é igual a variação do fluxo de massa ( $J_{total}$ ), como mostra a Equação (28).



Figura 14.Representação esquemática da variação mássica um elemento infinitesimal do meio poroso saturado (AUTOR).

$$div J_{total} = -\left(\frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z}\right)(d_x d_y d_z) = n \frac{\partial C}{\partial t}(d_x d_y d_z)$$
(28)

Supondo na Equação (28) que a porosidade n é constante no interior do elemento infinitesimal e considerado o fluxo de massa de contaminantes decorrente de parcelas advectivas e dispersivas atuantes nas três direções *x, y* e *z*, tem-se a equação da advecção/dispersão, Equação (29).

$$\left[D_{hx}\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_{hy}\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + D_{hz}\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right] - \left[v_x\frac{\partial c}{\partial x} + v_y\frac{\partial c}{\partial y} + v_z\frac{\partial c}{\partial z}\right] = \frac{\partial c}{\partial t}$$
(29)

No caso do fluxo unidimensional na direção x, a partir da Equação (29) tem-se a Equação (30).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{hx} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x}$$
(30)

Para os processos sorcivos ou com decaimento radioativo ou biológico, a equação hidrodinâmica (com campo de fluxo unidirecional) pode ser escrita conforme a Equação (31). O mecanismo de decaimento radioativo é uma reação irreversível e gera uma redução da concentração do contaminante ao longo do tempo, causando a atenuação.

Porém, este processo não diminui a velocidade da pluma de contaminação (DÍAZ-SÁNCHEZ, 2011).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left[ \left( D_{hx} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} \right) / \left( 1 + \frac{\rho_d}{n} \frac{\partial S}{\partial C} \right) \right] - \chi \left( 1 + \frac{\rho_d}{n} \frac{\partial S}{\partial C} \right) C$$
(31)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left[ (D_{hx} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x}) / R_d \right] - \chi R_d C$$
(32)

Em que D<sub>hx</sub> corresponde ao coeficiente de dispersão hidrodinâmica do meio para a direção do fluxo (L/T<sup>2</sup>); v<sub>x</sub> é a velocidade de fluxo (L/T);  $\chi$  é a constante de decaimento radioativo ou biológico para primeira ordem de decaimento, t é o tempo decorrido (T), x é a profundidade da frente de contaminação (L), o termo  $\left(\frac{\rho_d}{n}\frac{\partial S}{\partial C}\right)$ representa a variação da concentração no fluido intersticial causada por fenômenos de sorção ou dessorção, o termo  $\left(1 + \frac{\rho_d}{n}\frac{\partial S}{\partial C}\right)$  representa o coeficiente de retardo (R<sub>d</sub>) e  $\frac{\partial S}{\partial c}$  é a variação da concentração de massa do soluto adsorvido por massa de solo.

#### 2.3.1 Coeficiente de retardo ou fator de retardo ( $R_d$ )

O coeficiente de retardo (R<sub>d</sub>) apresentado na Equação (32) é um fator adimensional que fornece informações sobre quanto o solo retarda a chegada da frente dos solutos, ou seja, quanto maior o atraso maior o fator, e, consequentemente, maior a capacidade de adsorção do solo para o dado composto químico (SHACKELFORD, 1994; DÍAZ-SÁNCHEZ, 2011; CARBAJAL SALINAS, 2017).

Em termos matemáticos, o coeficiente de retardo (R<sub>d</sub>) também apresentado na Equação (33) é definido como a razão do fluxo médio de uma espécie química solvente, v<sub>x</sub>, pelo fluxo médio de migração do centro de massa de soluto, v<sub>c</sub>, (FREEZE & CHERRY, 1979).

$$R_d = \frac{v_x}{v_c} = \frac{v_x \cdot t}{L} \tag{33}$$

Em que t é o tempo necessário para o centro de massa do soluto migratório alcançar o final da coluna de comprimento L. Se  $v_c < v_x$ , o soluto é reativo, e Rd > 1; pois, devido aos mecanismos de interação com a matriz porosa, os solutos migram de um modo mais lento que a parcela não reativa (solvente).

O R<sub>d</sub> pode ser determinado de várias formas, mas, neste trabalho foi determinado pela curva de chegada a partir de ensaios de coluna. Este é o método preferível para determinação do coeficiente de retardo. Neste método, as condições de densidade e porosidade da amostra do solo podem ser similares às condições encontradas em campo e representam um sistema transiente, no qual existe uma solução percolando no meio poroso. Nos ensaios de batelada, que é outro método para determinar R<sub>d</sub>, o teste é feito no estado estacionário, isto é, sem ocorrer fluxo de solvente.

Segundo Shackelford (1994), quando o fluxo de solutos for regido pelo transporte advectivo/dispersivo, o fator de retardo pode ser obtido pelo método gráfico da curva de chegada (*breakthrough curve*), tomando o R<sub>d</sub> como sendo o volume de poros (V<sub>p</sub>) de soluto que passou na coluna para que a concentração relativa (C/C<sub>0</sub>) seja igual 0,5. Quando o fluxo de solutos for regido pelo transporte difusivo, sob baixas taxas de fluxo, o coeficiente de retardo pode ser calculado a partir da área acima da curva de chegada (*breakthrough curve*) para as concentrações relativas (C/C<sub>0</sub>) entre

0 e 1 (SHAKELFORD, 1994). Para solutos reativos, tem-se que  $R_d > 1$  e para solutos não reativos,  $R_d$  é igual a 1 e, portanto, o soluto transportado com a mesma velocidade de percolação do solvente (SHAKELFORD, 1994). A Figura 15 apresenta estas duas formas de obtenção dos valores de  $R_d$  em função do tipo de transporte.



Figura 15. Determinação do fator de retardo Rd: (a) para transporte advectivo/dispersivo, (b) para transporte difusivo (ADAPTADO MONCADA, 2004).

#### 2.3.2 Solução analítica para fluxo unidirecional

Para solucionar a equação diferencial apresentada na Equação (31), sem decaimento radioativo ( $\chi$  =1), devem ser adotados métodos numéricos ou analíticos. Ogata e Banks (1961) propuseram a solução analítica da Equação (34) considerando os fenômenos de atenuação/dispersão em um meio semi-infinito e submetido a um campo de velocidades unidirecional, v<sub>x</sub>. Esta solução apresenta boa aderência aos dados produzidos pelos experimentos de coluna e é obtida considerando as condições de contorno indicadas abaixo.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[ erfc\left(\frac{R_d x - v_x t}{2\sqrt{R_d D_h t}}\right) + \exp\left(\frac{v_x x}{D_h}\right) \cdot erfc\left(\frac{R_d x + v_x t}{2\sqrt{R_d D_h t}}\right) \right]$$
(34)

- condição inicial:  $C(x, 0) = 0; x \ge 0$
- condição de contorno I:  $C(0, t) = C_0; t \ge 0$
- condição de contorno II:  $C(\infty, t) = 0; t \ge 0$

A condição inicial especifica que, no instante inicial (t = 0), em qualquer ponto do domínio a concentração será nula (C=0). A condição de contorno I estabelece que a concentração da fonte, em qualquer instante de tempo, será igual à concentração inicial (C<sub>0</sub>), simulando a condição de uma fonte com concentração contínua.

Finalmente, a condição de contorno II, estabelece que quando a pluma contaminante se desloca a uma distância suficientemente grande em um determinado tempo, sua concentração será nula, caracterizando o efeito do mecanismo de dispersão (DÍAZ-SÁNCHEZ, 2011).

Para as mesmas condições de contorno apresentadas acima, mas considerando a possibilidade de variação da velocidade durante os ensaios de coluna, pode-se adotar o ajuste incremental da equação de Ogata e Banks (1961) de forma a explicitar um dC em função de v<sub>x</sub> e t. Assim, a Equação (34) de Ogata e Banks (1961), é reescrita por Machado *et al.* (2017) conforme Equação (35).

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} [erfc(y_1) + \exp(y_2).erfc(y_3)]$$
(34)

$$\frac{dC}{C_0} = \frac{1}{2} \left[ \frac{-2}{\sqrt{\pi}} e^{-y_1^2} dy_1 + e^{y_2} dy_2 \operatorname{erfc}(y_3) + \frac{-2e^{y_2}}{\sqrt{\pi}} e^{-y_3^2} dy_3 \right]$$
(35)

Em que:

$$y_1 = -\frac{R_d x - v_x t}{2\sqrt{R_d D_h t}}$$
  $y_2 = \frac{v_x x}{D_h}$   $y_3 = \frac{R_d x + v_x t}{2\sqrt{R_d D_h t}}$ 

Em que v<sub>x</sub> é a velocidade do ensaio na direção do fluxo (L/T), R<sub>d</sub> é o coeficiente de retardo (adimensional), D<sub>h</sub> é a dispersão hidrodinâmica (L<sup>2</sup>/T), t o tempo de percolação (T) e x a altura da coluna de solo (L).

#### 2.4 Ensaios de coluna na determinação de parâmetros de transporte

A determinação dos parâmetros de transporte em meios porosos depende do tipo de experimento, da condição de ensaio e, principalmente, da escala experimental do modelo. Os métodos utilizados para medir parâmetros de transporte são divididos em dois grupos: regime estacionário e regime transiente. No regime estacionário temse o método do regime permanente e o método do *time-lag*. No regime transiente temse o método de coluna, o método de meia-célula e o método do reservatório. Os procedimentos utilizados por cada método podem ser consultados em Shackelford (1991), Shackelford (1995), Moncada (2004), Teixeira (2012), Laegdsmand *et al.* (2010), entre outros. O estudo da migração de solutos dissolvidos em água de produção e efluente tratado proposto neste trabalho foi realizado pelo método de coluna, de forma transiente, uma vez que o método do *time-lag* e do regime permanente exigiriam períodos excessivamente longos para execução dos ensaios. O ensaio de coluna permite obter parâmetros de transporte de contaminante (D<sub>h</sub>, α e R<sub>d</sub>), e descreve a migração de espécies químicas através de meios porosos. Em geral, a determinação dos coeficientes de retardo (R<sub>d</sub>) e dispersão hidrodinâmica (D<sub>h</sub>), é feita com base em soluções analíticas ou numéricas, sendo as curvas teóricas de concentração ajustadas aos resultados experimentais dos ensaios de percolação em colunas (SHACKELFORD, 1994), conforme equações vistas nos itens 2.2.1.2 e 2.3.2.

Embora a metodologia para ensaio de colunas seja semelhante à dos ensaios de condutividade hidráulica, há alguns aspectos diferentes, como os requisitos de medição das concentrações químicas no efluente visando a determinação dos volumes de poros com o líquido permeante (SHACKELFORD, 1995).

Nos ensaios de coluna dois métodos podem ser adotados, o método tradicional e o método de massa acumulada. O primeiro consiste na medição de concentrações instantâneas em função do tempo, determinando-se a curva de chegada e aplicandose um modelo analítico para determinação do fator de retardo (R<sub>d</sub>) e do coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D<sub>h</sub>). O segundo, o método de massa acumulada, consiste no monitoramento da massa de soluto acumulada no percolado ao longo do ensaio, reduzindo o número de análises químicas necessárias, quando comparado ao primeiro método. Contudo, a determinação de parâmetros de transporte pelo método de massa acumulada é mais trabalhosa (SHACKELFORD, 1995; NASCENTES, 2003).

Em geral, as curvas de chegada dependem do controle exercido na fonte. A solução afluente no ensaio de coluna pode ser injetada de forma contínua ou sob a forma de pulso, sendo esta última caracterizada pela inserção de uma quantidade finita de solução. A dispersão do soluto no meio poroso resulta em uma distribuição com formato em "S" para o primeiro caso (injeção contínua na fonte), e em forma de "sino" no segundo caso (injeção em forma de pulso) (SHACKELFORD, 1995). A discussão subsequente será limitada aos ensaios de coluna com concentração contínua na fonte.

Primeiramente, há o estabelecimento do fluxo no estado estacionário, em que se utiliza geralmente água como fluido preliminar. Posteriormente, uma solução de concentração (C<sub>0</sub>) conhecida e constante é inserida na coluna onde são coletadas amostras do líquido efluente, com respectiva medição da concentração do contaminante (C). Dessa forma, o ensaio de coluna consiste em um ensaio de permeabilidade, no qual uma amostra de solo em determinadas condições é submetida a um gradiente hidráulico com uma solução de concentração inicial (C<sub>0</sub>) conhecida (SHACKELFORD, 1991; BERKOWITZ *et al.*, 2008; CONCIANI, 2011).

Os resultados dos ensaios são representados, geralmente, em termos de concentração relativa (C/C<sub>0</sub>) *versus* tempo ou volumes de poro de fluxo. O volume de poros no solo saturado é o volume acumulado de fluxo através da amostra de solo dividido pelo volume de vazios também na amostra. No ensaio pode-se fazer uma adaptação e determinar as permeabilidades saturada e não saturada, desde que os dispositivos necessários sejam acoplados ao ensaio. A Figura 16 exibe o esquema metodológico do ensaio de coluna do tipo injeção contínua na fonte.



Figura 16. Ensaio de coluna com concentração constante na fonte e solo saturado (ADAPTADO SHACKELFORD, 1991).

A Figura 17 ilustra o comportamento de uma substância química percolando uma coluna de solo, bem como os efeitos da difusão e dispersão nas curvas de chegada.



Figura 17. Comportamento de uma substância química percolando numa coluna de material poroso em função da concentração relativa (C/C<sub>0</sub>): (a) posição da zona transferência de massa; (b) curva de chegada e os efeitos de difusão e dispersão; (c) concentração relativa (C/C<sub>0</sub>) ao longo da coluna para diferentes momentos; (d) concentração relativa (C/C<sub>0</sub>) em função dos efeitos de retardo causados pela absorção de contaminantes (ADAPTADO BERKOWITZ *et al.*, 2008; ADAPTADO TAN e HAMEED, 2017).

A Figura 17a exibe o efeito da injeção contínua de uma substância química na coluna de percolação em função do tempo, semelhante ao esquema apresentado na Figura 16. Com o avanço da frente de contaminação, ocorrem mudanças nas

concentrações das espécies químicas efluentes em função de reações químicas e dos processos de transferência de massas decorrentes dos mecanismos advectivos e dispersivos do transporte de solutos. A Figura 17b exibe a curva de chegada em função do tempo de percolação do ensaio de coluna. O t1 reflete o tempo para o qual a concentração da espécie química coletada na base da coluna de percolação apresenta variação ( $0 < C/C_0 < 1$ ). A Figura 17c mostra a variação da concentração relativa ( $C/C_0$ ) para os diferentes momentos do ensaio onde observa-se que o perfil se espalha com o aumento da distância percolada. A Figura 17d apresenta o comportamento do soluto ao percorrer toda a extensão da coluna, em que devido aos fenômenos de difusão e dispersão as curvas de concentração assumem um formato "S" com graus variados de alongamento e tempos de chegada tardios (BERKOWITZ *et al.*, 2008). O alongamento da curva mostra o efeito do retardo, causado por um mecanismo adicional, por exemplo, de absorção química na matriz porosa. O efeito do retardo e espalhamento também são expostos nas curvas de chegada de Shackelford (1991) da Figura 18.



Figura 18. Curvas de chegadas: (a) para  $D_e << D_h$ ; (b)  $D_e = D_h$  (ADAPTADO SHACKELFORD, 1991).

As linhas pontilhadas da Figura 18 indicam a frente advectiva para a concentração relativa (C/C<sub>0</sub>) de 0,5, contudo, observa-se que a dispersão faz com que parte do soluto apareça diante dessa frente advectiva e outra parte fique atrás. Para a Figura 18a, o mecanismo de dispersão é significativo e a velocidade de percolação não é baixa (D<sub>e</sub><<D<sub>h</sub>). Já para a Figura 18b, tem-se que o mecanismo de difusão molecular é predominante e a velocidade de percolação é baixa (D<sub>e</sub>=D<sub>h</sub>) exibindo, nessas condições, deslocamento da curva para a esquerda. Por outro lado, deve-se ter cuidado com a interpretação do formato da curva de chegada, pois a porosidade efetiva do solo (n<sub>e</sub>), menor que a porosidade total (n), também pode causar um

deslocamento para a esquerda nas curvas de chegada do soluto (SHACKELFORD, 1991; TEIXEIRA, 2012).

Tomando como base um ensaio de coluna com injeção contínua na fonte (Figura 16), a dispersividade longitudinal ( $\alpha_L$ ) pode ser determinada a partir da curva de chegada como, por exemplo, as curvas da Figura 17 e Figura 18. Feitosa *et al.* (2008), afirmam que a declividade da curva de chegada ( $\lambda$ ) no ponto x (onde x é igual a distância percorrida pelo traçador com velocidade média de v<sub>x</sub>= q/n e onde C/C<sub>0</sub>=0,5) pode ser obtida por meio da Equação (36).

$$\lambda = \frac{v_x}{L} \sqrt{\frac{L}{4\pi \alpha_{Linclinação}}} \rightarrow \alpha_{Linclinação} = \frac{v_x^2}{4\pi L \lambda^2}$$
(36)

Em que  $\alpha_{\text{Linclinação}}$  é o coeficiente de dispersividade longitudinal obtido mediante inclinação do segmento reto da curva (L); v<sub>x</sub> é a velocidade média de percolação na direção x (L/T); L representa o comprimento da coluna de solo (L) e  $\lambda$  corresponde a inclinação da reta ( $\lambda = \frac{\Delta C/C0}{\Delta t}$ ) (T<sup>-1</sup>).

Considerada como uma das técnicas preferidas pelos pesquisadores para determinação dos parâmetros de transporte (Dh, Rd, aL), os ensaios de coluna são encontrados em muitos trabalhos da literatura nacional e internacional. Por exemplo, Corrêa et al. (1999) realizou, em colunas de percolação, o deslocamento miscível do inseticida sulfona de aldicarbe com utilização de cloreto de cálcio no lugar de água deionizada para estabelecimento do regime estacionário. As curvas de chegada com elevada inclinação foram indicativo de alta mobilidade do pesticida e os valores de coeficiente de retardo próximo a 1,0 sinalizaram a baixa interação solo/soluto. Teixeira (2012) também realizou ensaios de coluna utilizando contaminantes orgânicos semivoláteis em solos contaminadas com 1,2-diclorobenzeno, visando verificar os parâmetros de transporte dos contaminantes e obter uma técnica de remediação. Os estudos de Nascentes (2003) visaram comparar o método de massa acumulada com o método tradicional através de ensaios em coluna. Foi concluído que os parâmetros obtidos R<sub>d</sub> e D<sub>h</sub> para metais pesados (zinco, manganês e cádmio) não foram influenciados pelo método de determinação. Por outro lado, nos estudos de Smaranda et al. (2017), utilizou-se ensaios de coluna para avaliar o transporte e a migração de poluentes orgânicos em solos naturais sendo notado que as curvas de chegada não apresentaram forma típica de "S". Foi concluído que o poluente tinha um alto poder de lixiviação nas camadas do solo em direção ao aquífero e às águas subterrâneas. Além disso, Smaranda *et al.* (2017) variaram nos ensaios de coluna a carga hidráulica, o fluxo do afluente e a concentração, os experimentos indicaram que a capacidade de absorção do poluente é função dos três parâmetros.

# 2.5 Fluidos da indústria do petróleo: Óleo bruto, água de produção e água de produção tratada (efluente tratado)

O gás natural e o petróleo são fluidos acumulados em subsuperfície, especificamente em rochas porosas e permeáveis de bacias sedimentares. O petróleo, aqui designado por óleo bruto, tem composição complexa, pois provém de mecanismos químicos e físicos sofrido pela matéria orgânica que deu origem ao óleo (SILVA CURBELO, 2002).

Em subsuperfície, o óleo bruto encontra-se separado da água e do gás (Figura 19) devido às diferenças de polaridade e de densidade.



Figura 19. Esquema ilustrativo da subsuperfície em campo de petróleo (DIÁRIO DO PRÉ-SAL, 2017).

Entretanto, durante a extração do petróleo, a água muitas vezes é forçada a se misturar com o óleo, porque a despressurização causa processos de cisalhamento e,

consequentemente, o emulsionamento da água em óleo. A água de produção, proveniente da extração do petróleo, apresenta altos teores de sais, responsáveis pela corrosão nas tubulações e incrustações pela formação de depósitos inorgânicos (SILVA, 2013; GOMES, 2014).

O óleo bruto é formado por centenas de componentes tais como: naftalenos, fenantrenos e dibenzotiofenos (NFD), hidrocarbonetos e fenóis (PICARELLI, 2003; MOTTA *et al.*, 2013). Os hidrocarbonetos de petróleo incluem alcanos saturados e insaturados de cadeia linear, como o metano (CH<sub>4</sub>), etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), até os compostos de cadeias longas (C<sub>76</sub>H<sub>154</sub>). Também incluem os hidrocarbonetos aromáticos: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs, por exemplo, naftaleno, fenantreno, antraceno) e compostos contendo nitrogênio e enxofre (ZHOU; SUN; LIU, 2005; POP; MICLE; BODA, 2013).

O óleo bruto pode se associar à água de produção de várias maneiras: na forma livre (disperso sob a forma de gotas, podendo ser facilmente removido); emulsionado (disperso em gotas de pequenos diâmetros e de difícil separação) e solubilizado. A complexidade química da mistura é o motivo da preocupação no que se refere ao descarte da água de produção e, até mesmo, dos problemas relacionados aos acidentes em tubulações nas regiões produtoras de petróleo (MOTTA *et al.*, 2013).

A água de produção, um dos contaminantes mais indesejáveis do setor petrolífero, é obtida em formações subterrâneas e se assemelha a água do mar devido à quantidade de sais dissolvidos. A água de produção caracteriza-se por uma mistura complexa de materiais orgânicos e inorgânicos, metais pesados, entre outros elementos (materiais em suspensão), que se não forem removidos, dificultam o processo de reutilização e o seu descarte para o meio ambiente (OLIVEIRA *et al.*, 2012; MOTTA, 2013; GOMES, 2014; MARTINS, 2015).

As propriedades físicas e químicas da água de produção e do óleo bruto variam em função da idade geológica, da localização rochosa, do tipo da bacia, entre outros fatores (OGP, 2005; SILVA, 2013; GOMES, 2014). Os principais constituintes inorgânicos e orgânicos presentes na água de produção são classificados de acordo com a Tabela 2.

| Constituintes inorgânicos          |  |   |                                   |  |  |  |  |
|------------------------------------|--|---|-----------------------------------|--|--|--|--|
| Compostos<br>Inorgânicos Bica<br>n | Maiores Constituintes<br>(sais dissolvidos)  | Elementos Traço<br>(íons metálicos)   | Outros Constituintes<br>(sólidos) |  |  |  |  |
|                                    | Bicarbonatos, cloretos, fosfato,<br>nitratos, sulfatos e sulfitos  | Arsênio, chumbo, cálcio<br>cádmio, cobre, cromo, ferro,<br>magnésio, mercúrio, níquel,<br>zinco | Sólidos Suspensos<br>Totais       |  |  |  |  |
| Constituintes orgânicos            |  |   |                                   |  |  |  |  |
| Compostos Ól<br>orgânicos F<br>hid | Hidrocarbonetos dispersos  | Hidrocarbonetos dissolvidos   | Orgânicos dissolvidos             |  |  |  |  |
|                                    | Óleos e graxas, hidrocarbonetos<br>policíclicos aromáticos (HPA),<br>hidrocarbonetos totais do petróleo<br>(HTP) | Benzeno, tolueno,<br>etilbenzeno, xileno  | Fenóis                            |  |  |  |  |
|                                    |  |   |                                   |  |  |  |  |

| Tabela 2. | Constituintes | da água | de | produc | cão. |
|-----------|---------------|---------|----|--------|------|
|           |               |         |    |        | ,    |

Fonte: ADAPTADO OGP, 2005; SILVA, 2013.

A elevada salinidade da água de produção é justificada pela presença de compostos como o cloreto, sódio, cálcio, magnésio, potássio, sulfeto, brometo, bicarbonato, iodeto e amônia, além de traços de diversos metais pesados. Os sais presentes na água de produção alteram a solubilidade dos hidrocarbonetos na mesma, visto que a solubilidade diminui com o aumento da salinidade e aumenta com a temperatura (GABARDO, 2007; CARVALHO, 2011; GOMES 2014; MARTINS, 2015). Segundo Gomes (2014), a elevada salinidade e a presença de bário e boro na água produzida dificultam a detecção de outros metais, devido à necessidade de muitas diluições para realização de análises.

Após a separação do óleo, a água de produção é tratada e então descartada ou reinjetada para manutenção das pressões em poços de petróleo. A esta água dáse o nome de efluente tratado. O tratamento consiste na remoção de compostos prejudiciais à natureza. Em campos de petróleo maduros, cuja produção se aproxima do esgotamento técnico, o volume dessa água produzida pode chegar a 10 vezes o volume de óleo, daí a preocupação com o descarte desse tipo de efluente (GABARDO, 2007). A Tabela 3 apresenta os dados de caracterização do efluente tratado em 23 plataformas brasileiras nos anos de 2005 e 2006 analisadas por Gabardo (2007) e Gomes (2014) e valores de referência para metais e parâmetros orgânicos estipulados por normas.
| Parâmetros                      | Mínimo          | Máximo  | Mediana  | Valor<br>estipulados por |
|---------------------------------|-----------------|---------|----------|--------------------------|
| Metais (r                       | ng/L)           |         |          | nonnas                   |
| Mercúrio                        | <0,00020        | 0,00063 | <0,00020 | 0,001*                   |
| Alumínio                        | <0,003          | 0,32    | 0,10     | 3,500**                  |
| Arsênio                         | <0,007          | <0,2    | <0,2     | 0,010*                   |
| Bário                           | <0,001          | <0,1    | <0,1     | 0,700*                   |
| Boro                            | 18,4            | 120,4   | 36,4     | 0,500                    |
| Cádmio                          | <0,001          | <0,02   | <0,02    | 0,005*                   |
| Chumbo                          | <0,001          | <0,1    | <0,1     | 0,010*                   |
| Cobre                           | 0,01            | 0,29    | 0,12     | 2,000*                   |
| Cromo                           | <0,005          | <0,03   | <0,005   | 0,050*                   |
| Estanho                         | <0,002          | 0,02    | <0,05    |                          |
| Ferro                           | 0,04            | 17,0    | 1,1      | 2,450**                  |
| Fósforo                         | <0,1            | 2,9     | 0,05     |                          |
| Manganês                        | 0,04            | 5,89    | 0,35     | 0,400**                  |
| Níquel                          | <0,01           | 0,15    | <0,01    | 0,020                    |
| Prata                           | <0,001          | <0,003  | <0,003   | 0,050                    |
| Selênio                         | <0,2            | 0,4     | <0,2     | 0,010*                   |
| Vanádio                         | <0,002          | 0,37    | <0,002   |                          |
| Zinco                           | <0,2            | 0,05    | <0,2     | 1,050**                  |
| Parâmetros                      | s físicos       |         |          |                          |
| рН                              | -6,06           | 8,20    | 6,98     |                          |
| Temperatura (°C)                | 30°C            | 90°C    | 59°C     |                          |
| Salinidade mg/L de NaCl         | 38.182          | 179.766 | 75.434   |                          |
| Densidade (g/mL)                | 1,03            | 1,13    | 1,05     |                          |
| Sólidos Suspensos Totais (mg/L) | 1,9             | 106,1   | 10,6     |                          |
| Parâmetros inorg                | ânicos (mg/L)   |         |          |                          |
| Sulfatos                        | 17              | 2,243   | 481      |                          |
| Bicarbonatos                    | 115             | 730     | 436      |                          |
| Nitratos                        | <0,1            | 0,4     | <0,1     |                          |
| Cloretos                        | 23.170          | 109.089 | 45.776   |                          |
| Fluoretos                       | <1              | 16,0    | 2,1      |                          |
| Cianeto                         | <10             | <10     | <10      |                          |
| Nitrogênio amoniacal            | 22,3            | 91,0    | 51,7     |                          |
| Parâmetros orgâ                 | nicos (mg/L)    |         |          |                          |
| Carbono Orgânico Total          | 86              | 971     | 307      |                          |
| _ HIP'                          | 4               | 66      | 10       | 0,600 <sup>3</sup>       |
| Benzeno                         | 0,625           | 13,462  | 1,579    | 0,005*                   |
| lolueno                         | 0,484           | 5,979   | 2,11     | 0,700**                  |
| Etilbenzeno                     | 0,051           | 0,770   | 0,223    | 0,300**                  |
| Xilenos                         | 0,237           | 3,904   | 0,971    | 0,500**                  |
| I otal BTEX                     | 1,397           | 19,991  | 4,87     |                          |
| Fenóis                          | 0,05            | 5,74    | 0,73     | 2,000 <sup>3</sup>       |
| Total HPA                       | 0,04            | 1,02    | 0,475    |                          |
| Acido acético                   | 45              | 783     | 365      |                          |
| Acido propiônico                | ND <sup>2</sup> | 200     | 47       |                          |
| Total Acidos Orgânicos          | 45              | 928     | 412      |                          |

Tabela 3. Caracterização de efluente tratado da água de produção.

#### Fonte: GABARDO, 2007; GOMES, 2014.

1- Total de Hidrocarbonetos de Petróleo;

2 - Não detectado.

\* CONAMA 420/2009: Padrões de potabilidade de substâncias químicas que representam risco à saúde definidos na portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde.

\*\* CONAMA 420/2009:Valores calculados com base em risco à saúde humana, de acordo com o escopo Resolução. Diferem dos padrões de aceitação para o consumo humano definidos na Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde e dos valores máximos permitidos para consumo humano definidos no Anexo I da Resolução CONAMA nº 396/2008.

3 – Valor de intervenção de acordo à Lista Holandesa para valores de referência para águas subterrâneas, considerando-se um solo com teor de argila e matéria orgânica de 0%.

# 3 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL E RESULTADOS PRELIMINARES

No intuito de simular, em escala laboratorial, o comportamento do fluxo de líquidos resultantes da indústria do petróleo em meios porosos, o desenvolvimento experimental foi dividido em duas etapas. A Figura 20 ilustra as etapas da pesquisa desenvolvidas durante este estudo.



Figura 20. Esquema do desenvolvimento experimental.

Na primeira etapa, o desenvolvimento divide-se em coleta e caracterização de solos e fluidos e execução de ensaios preliminares de percolação para testar o desempenho dos equipamentos utilizados. A segunda etapa, caracteriza-se pela execução dos ensaios de percolação com fluidos da indústria do petróleo, ajustes metodológicos e determinação de parâmetros de transporte (Rd, Dh, e αL).

O presente estudo faz parte do Projeto de Pesquisa intitulado: Estudo da migração de contaminantes não miscíveis em solos, realizado em parceria com a

Petrobras UO-RNCE (Unidade de Operações de Exploração e Produção do Rio Grande do Norte e Ceará). O projeto possui dois focos distintos. Primeiro a realização de ensaios de colunas com emulsão, e com óleo bruto, para obtenção de curvas de penetração dos contaminantes. Segundo a busca de alternativas para melhorias das condições de impermeabilização de barreiras minerais pela adição de compostos orgânicos. Sendo o primeiro o foco do presente trabalho.

Como o objetivo dos ensaios de coluna foi obter curvas de penetração dos fluidos da indústria do petróleo em solos arenosos foram selecionados diferentes fluidos transportados por diferentes dutos da UO-RNCE, de modo que, para cada fluido, foi selecionado o solo da área onde os dutos estão instalados. Numa primeira abordagem será exposto a área de atuação da UO-RNCE (item 3.1), sucedida pela identificação das áreas de coleta dos solos (item 3.2), indicação dos fluidos com o tipo de solo a ser percolado (item 3.3), técnicas para obtenção das curvas de retenção (item 3.5) e, por fim, execução dos testes preliminares dos ensaios de coluna (item 3.6).

# 3.1 Área de estudo

As áreas de estudo estão localizadas sobre a bacia sedimentar petrolífera Potiguar. A Bacia Potiguar situa-se na porção mais oriental do nordeste do Brasil, estendendo-se, em sua maior parte, pelo estado do Rio Grande do Norte, com pequena porção no estado do Ceará. A área total ocupada pela bacia é de cerca de 60.000km<sup>2</sup>, dos quais, 24.000km<sup>2</sup> na sua porção emersa e 36.000 km<sup>2</sup> na porção submersa. Geologicamente, a bacia do Potiguar está limitada pelo embasamento cristalino e é controlada por falhas profundas onde o arcabouço estrutural é constituído por um conjunto de grábens assimétricos (Apodi, Guamaré, Boa Vista e Umbuzeiro) (ANGELIM *et al.*, 2007; PREDA *et al.*, 2008).

O clima das áreas de coleta dos solos caracterizam-se como quente e semiárido, com elevadas temperaturas (20 – 29°C) durante todo o ano, estações chuvosa nos meses de março a abril e com baixos índices pluviométricos. A vegetação caracteriza-se por espécies herbáceas e gramíneas, cactáceas e vegetação de baixo porte, carnaúbas, além da presença de mata ciliar localizada próximo às margens de corpos d'água. Os solos predominantes são: Areias Quartzosas, Latossolo Vermelho

Amarelo e solos Podzólicos e a presença de campo de dunas, como as que ocorrem na cidade de Aracati/CE (ANGELIM *et al.*, 2007).

Os materiais selecionados (solo e fluído) para a pesquisa foram coletados na região da Unidade de Operações de Exploração e Produção do Rio Grande do Norte e Ceará (UO-RNCE), mais precisamente nas cidades de Açu/RN, Macau/RN e Aracati/CE. A Figura 21 ilustra a área de atuação da UO-RNCE e a localização dos municípios sobre a bacia Potiguar.



Figura 21. Área de atuação da UO-RNCE (PREDA et al., 2008).

# 3.2 Coleta dos solos

Os solos foram coletados em seis áreas distintas da região onde funciona a UO-RNCE. A Figura 22 ilustra a localização geográfica das áreas de coleta, denominadas nesse trabalho como área 1, 1.1, 3, 4, 6 e 7. No ANEXO A são apresentados os tipos de solos, segundo o Mapa Exploratório do Solo (BRASIL, 1971; BRASIL, 1973), das áreas de coleta. Como este estudo faz parte de um projeto maior

intitulado: Estudo da migração de contaminantes não miscíveis em solos, as áreas 2 e 5 não foram agregadas ao presente trabalho.



Figura 22. Localização geográfica das áreas de coleta de solos (GOOGLE EARTH, 2017).

A área 1 e a área 1.1 (Figura 22) localizam-se no município de Macau-RN e encontram-se próximas ao oleoduto principal, responsável pelo transporte de parte da produção de petróleo para a Unidade de Tratamento e Processamento de Fluídos (UTPF) da Petrobras. As áreas são caracterizadas por solos predominantemente compostos por areias quartzosas, associadas a um solo podzólico vermelho amarelo. As áreas da Figura 23 e Figura 24 exibem o solo da área 1 e da área 1.1, respectivamente.



Figura 23. Solo da área 1.



Figura 24. Solo da área 1.1.

A área 3 (Figura 22) está localizada no campo de petróleo de Estreito (ET), na cidade de Açu/RN e encontra-se no limite entre duas formações. A primeira caracteriza-se pela associação de um solo aluvionar eutrófico com um solo salino, enquanto a segunda, pela associação de um latossolo vermelho com uma areia quartzosa, conforme apresentado no Anexo A. A Figura 25 apresenta o solo da área 3.



Figura 25. Solo da área 3.

A área 4, também localizada no campo de petróleo do Estreito (ET), na cidade de Açu/RN (Figura 22) apresenta predominância de uma formação de solo aluvionar. Esta área apresenta camadas distintas de solo sedimentar, sendo então realizada a coleta de seis amostras indeformadas, uma triplicata na parte mais inferior do solo - 4A (camada inferior) e a outra triplicata na parte superior do perfil do solo - 4B (camada superior). A Figura 26 ilustra o solo da área 4 e a subdivisão das camadas.



Figura 26. Solo da área 4.

A área 6 (Figura 22) está localizada no campo de petróleo da Fazenda Belém (FZB) no estado do Ceará, no município de Aracati/CE. Nesse local predomina uma areia quartzosa de coloração vermelha sobreposta a uma camada de calcário. Seis amostras foram retiradas neste local, prevendo a percolação de dois tipos distintos de fluídos, um para cada triplicata. A Figura 27 ilustra o solo da área 6.



Figura 27. Solo da área 6.

A área 7 está localizada no município de Aracati/CE (Figura 22), encontra-se próxima ao campo de petróleo de Fazenda Belém (FZB) e corresponde à área do Aterro de Resíduos Industriais Perigosos (ARIP). Nesse local predomina uma areia quartzosa de coloração clara. A Figura 28 exibe o solo da área 7.



Figura 28. Solo da área 7.

Após a escolha das áreas de coleta, dois tipos de amostras foram removidas: amostras deformadas e amostras indeformadas. As amostras deformadas foram removidas com auxílio de pá e acondicionadas em sacos plásticos devidamente identificados. Parte das amostras deformadas foram levadas para o Laboratório de Geotecnia Ambiental (Geoamb/UFBA) e a outra parte, conduzida para o Laboratório de Solos da Universidade Católica de Salvador-UCSAL para caracterização física do material.

As amostras indeformadas foram coletadas com auxílio do aparato desenvolvido por Almeida e Machado (2016). O aparato foi testado inicialmente pelos autores para a remoção de amostra indeformada no solo da Escola Politécnica da UFBA. Segundo Almeida e Machado (2016), o procedimento de coleta apresentou bons resultados na extração de amostras cilíndricas indeformadas de grandes dimensões.

O equipamento consiste numa mesa guia de aço-carbono de 61 x 61 cm e 1/4" cm de espessura (Figura 29a), apoio superior em formato circular capaz de executar a cravação dos tubos de PVC (Figura 29b), cabeça cortante com ponta biselada com inclinação de 80° (Figura 29c), extensor cilíndrico metálico (Figura 29d) e hastes metálicas (Figura 29e) responsáveis pela regulagem de altura da mesa guia. A Figura 29f e Figura 29g exibem o procedimento teste de Almeida e Machado (2016) para coleta da amostra de solo indeformado na Escola Politécnica da UFBA.



Figura 29. Mesa guia desenvolvida por Almeida e Machado (2016) para retirada de amostras indeformadas de solos e peças auxiliares: (a) mesa guia; (b) suporte de apoio; (c) cabeça cortante; (d) extensor; (e) hastes de regulagem; (f) escarificação do solo; (g) cravação do PVC (ALMEIDA e MACHADO, 2016).

Utilizando o aparato da Figura 29 e baseando-se na metodologia de Almeida e Machado (2016), estão apresentados na Figura 30 os vários procedimentos realizados

nos solos do Rio Grande do Norte e Ceará para a coleta das amostras indeformadas deste estudo.



Figura 30. Coleta de amostras indeformadas no RN e CE: (a) limpeza e regularização; (b) montagem da mesa e acessórios; (c) execução da cravação e coleta; (d) colocação do extensor; (e) finalização da coleta.

A Figura 30a mostra que antes da coleta das amostras indeformadas foi feita a limpeza, regularização e escavação do solo em formato de blocos retangulares, talhados em dimensões de 0,40 x 0,40 m de base e cerca de 1,00 m de altura.

A Figura 30b mostra que no momento da retirada das colunas indeformadas de solo, a cabeça cortante, com diâmetro menor que o diâmetro do tubo, foi instalada no centro dos blocos retangulares de solo. Em seguida, a mesa guia foi posicionada e as hastes de suporte ajustadas à altura necessária para facilitar o processo de amostragem. A cravação do bisel iniciou com o nivelamento da mesa auxiliado pelo nível de bolha (Figura 30b). À medida que a cabeça cortante foi empurrada manualmente para baixo, a amostra de solo foi penetrando para o interior da coluna de PVC, mantendo uma distância aproximada de 1 cm das paredes do tubo (Figura 30c).

A coluna cilíndrica de PVC possuiu dimensões nominais de 20 cm de diâmetro e 40 cm de altura. Após o suporte de apoio atingir a cota superior da mesa (colarinho de abertura da mesa), o extensor metálico foi colocado para finalizar a cravação (Figura 30d). Após removida a mesa (Figura 30e) a amostra recebeu no espaço anelar, entre o solo e o tubo de PVC, um preenchimento com resina para laminação que se solidificará. O objetivo da utilização da resina foi facilitar o transporte das amostras protegendo-as mecanicamente e evitar o fluxo preferencial dos fluídos pelas laterais do tubo de PVC.

Ao final da coleta, as amostras foram devidamente identificadas e envolvidas com filme plástico para preservação das condições de campo. Foram retiradas três amostras indeformadas de cada uma das áreas: 1, 1.1, 3 e 7 e seis amostras indeformadas de cada uma das áreas: 4 e 6; todas coletadas de acordo com a metodologia descrita acima.

Posteriormente, os corpos de prova foram transportados para o Laboratório de Geotecnia Ambiental da Universidade Federal da Bahia. No laboratório, as amostras foram pesadas e medidas, de forma que, em conjunto com os ensaios de caracterização obtidos pelo Laboratório da UCSAL, foi possível a estimativa dos índices físicos dos solos por área de estudo.

# 3.3 Análise dos solos

# 3.3.1 Caracterização dos solos e obtenção dos índices físicos

A caracterização física das amostras deformadas foi realizada de acordo com as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) indicadas na Tabela 4.

| Tabela 4. Normas brasileiras para caracterização física de solos. |  |
|---|--|
|---|--|

| Normas        | Objetivo do ensaio  |
|---------------|---|
| NBR 6457/2016 | Amostras de solo - Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização       |
| NBR 6458/2016 | Grãos de pedregulho retidos na peneira de abertura 4,8mm - Determinação de massa específica |
| NBR 6459/2016 | Determinação do limite de liquidez  |
| NBR 6502/1995 | Rochas e solos  |
| NBR 7180/2016 | Solo - Determinação do limite de plasticidade   |
| NBR 7181/2016 | Solo - Análise granulométrica   |

Fonte: O autor.

A Tabela 5 indica os resultados dos ensaios de granulometria, consistência, massa específica dos grãos e classificação SUCS e ABNT para as áreas 1, 1.1, 3, 4, 6 e 7.

| Identificação | ação Ensaio de Granulometria (%) Ensaio de |     | de  |     | Classificação |     |                 |                 |    |                   |  |
|---------------|--|-----|-----|-----|---------------|-----|-----------------|-----------------|----|-------------------|--|
| das áreas     | Ped  | A.G | A.M | A.F | Sil           | Arg | WL              | WP              | IP | SUCS <sup>1</sup> | ABNT <sup>2</sup>  |
| Área 1.1 (1A) | 1  | 15  | 45  | 26  | 3             | 10  | NL <sup>3</sup> | NP <sup>4</sup> | -  | SM                | Areia argilosa com vestígios<br>de silte e de pedregulho                     |
| Área 1 (1B)   | 2  | 13  | 43  | 25  | 2             | 15  | NL              | NP              | -  | SM                | Areia argilosa com vestígios<br>de silte e de pedregulho                     |
| Área 3 (3A)   | 2  | 3   | 37  | 34  | 7             | 17  | NL              | NP              | -  | SM                | Areia argilo-siltosa com<br>vestígios de pedregulho                          |
| Área 4 (4A)   | 1  | 3   | 43  | 42  | 7             | 4   | NL              | NP              | -  | SP-SM             | Areia siltosa com vestígios<br>de argila e de pedregulho                     |
| Área 4 (4B)   | 1  | 3   | 44  | 40  | 6             | 6   | NL              | NP              | -  | SM                | Areia com pouca argila e<br>com pouco silte e com<br>vestígios de pedregulho |
| Área 6 (6A)   | 0  | 3   | 63  | 24  | 6             | 4   | NL              | NP              | -  | SP-SM             | Areia com pouco silte e com<br>vestígios de argila                           |
| Área 7 (7A)   | 0  | 2   | 68  | 21  | 3             | 6   | NL              | NP              | -  | SP-SM             | Areia com pouca argila e<br>com vestígios de silte                           |

Tabela 5. Características físicas dos solos do estudo.

1- SUCS- Sistema Unificado de Classificação de Solos; 2- ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas; 3-Não Plástico; 4-Não Líquido. De acordo com a Tabela 5, nota-se que todos os solos do estudo são classificados como não plásticos e definidos basicamente como areias. Os solos da área 1 (1B) e da área 1.1 (1A) foram coletados em regiões próximas e apresentam resultados similares de caracterização granulométrica, com 13 e 17% de finos (silte + argila) e um total de 81 e 86% de areia, respectivamente, possivelmente constituídos pelo mesmo material, apesar da coloração ligeiramente diferenciada. O solo da área 3A exibe a maior porcentagem de finos, com 24% e fração areia com porcentagem de 74%. Os solos da área 4 (4A e 4B), pertencentes a um mesmo ponto de coleta, possuem fração de finos de 11 - 12%, e areia com porcentagem de 87 - 88%. Os solos das áreas 6 (6A) e 7 (7A) possuem baixos percentuais de finos (9 - 10%) e em comparação com os outros, possuem maior porcentagem de areia (90 - 91%). Assim, os solos da área 1, 1.1 e 3 apresentam maiores teores de finos que os solos apresentados da área 4, 6 e 7.

As curvas granulométricas dos sete solos estudados estão apresentadas na Figura 31, e mostram uma razoável similaridade entre elas, indicando, portanto, que quanto à distribuição de grãos, os solos diferem muito pouco entre si.



Figura 31. Curvas granulométricas dos solos de estudo.

Os corpos de prova (amostras de solo) utilizados no estudo foram medidos e pesados para obtenção dos índices físicos das amostras indeformadas. A Tabela 6 exibe as médias dos referidos índices.

| Descrição das<br>áreas | ID – amostras<br>indeformadas <sup>1</sup> | W <sub>natural</sub><br>(%) | ρ <sub>s</sub><br>(kg/m³) | $\overline{ ho_d}$ (kg/m³) | ē    | $\overline{n}$ | θsatgrav (%) |
|------------------------|--|-----------------------------|---------------------------|----------------------------|------|----------------|--------------|
| Área 1.1 (1A)          | 1A1<br>1A2<br>1A3                          | 1,35                        | 2684                      | 1827,50                    | 0,47 | 0,32           | 17,46        |
| Área 1 (1B)            | 1B1<br>1B2<br>1B3                          | 2,63                        | 2674                      | 1621,97                    | 0,66 | 0,4            | 24,30        |
| Área 3 (3A)            | 3A1<br>3A2<br>3A3                          | 0,8                         | 2679                      | 1591,64                    | 0,68 | 0,41           | 26,52        |
| Área 4 (4A)            | 4A1<br>4A2<br>4A3                          | 0,5                         | 2672                      | 1556,22                    | 0,71 | 0,41           | 26,52        |
| Área 4 (4B)            | 4B1<br>4B2<br>4B3                          | 0,7                         | 2676                      | 1512,22                    | 0,76 | 0,43           | 28,42        |
| Área 6 (6A)            | 6A1<br>6A2<br>6A3                          | 0,54                        | 2684                      | 1652,86                    | 0,62 | 0,38           | 23,33        |
| Área 6 (6A)            | 6A4<br>6A5<br>6A6                          | 0,54                        | 2684                      | 1716,91                    | 0,56 | 0,36           | 21,00        |
| Área 7 (7A)            | 7A1<br>7A2<br>7A3                          | 0,52                        | 2674                      | 1664,88                    | 0,61 | 0,38           | 22,81        |

Tabela 6. Valor médio dos índices físicos por área de estudo.

1: ID - Identificação dada em laboratório.

De acordo com a Tabela 6, uma nomenclatura específica foi adotada para identificação das amostras indeformadas. O primeiro índice identificou a área de amostragem; depois uma letra (A ou B) permitiu a indicação da diferença entre camadas, ou entre pontos distintos de uma mesma área; e por fim, um número arábico correspondente ao número da amostra indeformada, por exemplo CP 1A1, CP 1B1.

Nota-se na Tabela 6 que a umidade natural é baixa, típica de areias expostas a altas temperaturas, como as areias coletadas no Rio Grande do Norte e Ceará. A porosidade em torno de 32 a 43% e a umidade de saturação variando entre 17,46 e 28,42% também indicam solos de características arenosas.

# 3.3.2 Caracterização atômica e mineralógica das amostras de solo

A caracterização atômica das amostras dos solos foi realizada com o uso da técnica de fluorescência de raios-X (FRX) e a caracterização mineralógica com uso da técnica de difração de raios-X (DRX).

A técnica de fluorescência de raios-X (FRX) permite estabelecer os elementos atômicos presentes no material por meio de análise qualitativa e quantitativa. O

instrumento utilizado foi um analisador portátil (Modelo: X-MET 7500, Oxford Instruments Industrial Analysis, EUA, Ausin, Texas) com faixa atômica identificável entre magnésio (Mg, Z= 12) e urânio (U, Z= 92).

O equipamento de FRX utilizado irradia um feixe primário de raio-X e os átomos do material absorvem energia e ficam temporariamente excitados, emitindo raios secundários. Cada elemento possui uma energia única e característica que é emitida proporcionalmente à concentração do elemento na amostra, assim o equipamento mede a intensidade da energia característica de cada átomo e permite a detecção da concentração do elemento, expressando os resultados em percentagem (%) ou parte por milhão (ppm).

A preparação das amostras deformadas para análise de FRX consistiu em secar aproximadamente 150 gramas de solo por 24 horas na estufa (110 ± 5 °C) e destorroá-los no almofariz. Posteriormente, os solos foram separados e acondicionados em sacos plásticos devidamente etiquetados de acordo com a área de coleta (Figura 32a). O analisador portátil de FRX foi disponibilizado pelo Laboratório de Geotecnia Ambiental (Geoamb/UFBA).

No momento da execução dos ensaios (Figura 32b) de quantificação atômica, o analisador portátil foi posicionado verticalmente contra a amostra de solo e então disparado o gatilho. O aparelho foi posicionado perpendicularmente ao plano horizontal contendo a amostra de solo. Foram feitas 10 (dez) quantificações consecutivas, alternando os pontos de análise correspondente a cada tipo de solo.



Figura 32. Determinação dos elementos constituintes do solo: (a) separação das amostras de solo por área; (b) execução do ensaio.

A média dos resultados da quantificação atômica feita pelo FRX para as amostras de solo estão apresentados na Tabela 7. Na Tabela 7 verifica-se que silício

(Si) e alumínio (Al) foram os elementos com maiores concentrações. Os valores de Si acima de 29% indicam altos teores de sílica (SiO<sub>2</sub>) presentes predominantemente na fração areia cujos teores estão no intervalo de 74 - 91% para os correspondentes solos (Tabela 5). Os valores de alumínio em torno de 9% estão associados aos baixos teores de finos (9 a 17%) vistos na caracterização física do solo (Tabela 5).

| Elomonto |         | Concentração (%) |         |         |         |         |                     |  |  |  |  |
|----------|---------|------------------|---------|---------|---------|---------|---------------------|--|--|--|--|
| Elemento | Solo 1A | Solo 1B          | Solo 3A | Solo 4A | Solo 4B | Solo 6A | Solo 7 <sup>a</sup> |  |  |  |  |
| Si       | 32,69   | 32,51            | 29,49   | 33,69   | 33,42   | 32,68   | 29,41               |  |  |  |  |
| AI       | 9,79    | 9,85             | 12,13   | 7,59    | 8,17    | 8,65    | 8,03                |  |  |  |  |
| К        | -       | -                | 1,72    | 1,28    | 1,57    | 0,57    | -                   |  |  |  |  |
| CI       | 0,86    | 1,12             | 1,08    | 1,63    | 0,80    | 1,63    | 2,25                |  |  |  |  |
| Ti       | 0,30    | 0,30             | 0,26    | 0,10    | 0,13    | 0,39    | 0,16                |  |  |  |  |
| Fe       | 0,17    | 0,14             | 0,19    | 0,10    | 0,07    | 0,30    | 0,20                |  |  |  |  |
| Со       | 0,09    | 0,08             | 0,09    | 0,03    | 0,03    | 0,19    | 0,04                |  |  |  |  |
| Мо       | 0,02    | 0,02             | 0,01    | 0,01    | 0,01    | 0,04    | 0,04                |  |  |  |  |
| Ag       | 0,01    | 0,03             | 0,01    | 0,03    | -       | 0,07    | 0,07                |  |  |  |  |
| Sn       | 0,01    | -                | 0,04    | -       | -       | -       | -                   |  |  |  |  |
| Sb       | 0,01    | 0,01             | 0,01    | -       | -       | -       | 0,01                |  |  |  |  |
| Se       | 0,01    | 0,01             | 0,01    | 0,01    | 0,01    | 0,02    | 0,02                |  |  |  |  |
| Ca       | -       | 0,02             | 0,02    | 0,02    | 0,02    | 0,04    | -                   |  |  |  |  |
| Ва       | -       | -                | -       | -       | -       | 0,02    |                     |  |  |  |  |

Tabela 7. Resultados do FRX para os solos de estudo.

Nota: - Não identificado.

Os resultados da análise de fluorescência de Raios-X (FRX) permitiram a identificação prévia dos elementos químicos constituintes do solo e auxiliaram na caracterização mineralógica por meio da técnica de difração de Raios-X (DRX).

O equipamento utilizado foi o difratômetro (Modelo: D2 Phaser, BRUKET, Karlsruhe - Germany) disponível no laboratório Ledma/UFBA. O difratômetro é composto por um tubo de cobre (radiação CuKα) que opera numa tensão de 30kV, corrente de 10mA, com comprimento de onda de 0,15404nm e faixa de varredura variando de 5º a 90º (2θ), com incremento de 0,02°/s.

Para execução dos ensaios, amostras de solos com 150 gramas foram secas em estufa (110  $\pm$  5°C) por um período de 24 horas. Posteriormente, as amostras foram

passadas na peneira # 200 (0,075 mm) e cerca de 15 g do material passante foi armazenado separadamente em cápsulas plásticas (Figura 33a). Durante a realização dos ensaios mineralógicos, cada amostra de solo foi acondicionada no anel de acrílico (Figura 33a) e levada ao equipamento de DRX (Figura 33b).

As fases presentes na fração fina dos solos do estudo foram identificadas com o auxílio do *software* DIFFRAC plus – EVA, o qual se baseia no banco de dados de estruturas cristalinas COD (Crystallography Open Databse).



Figura 33. Caracterização mineralógica: (a) Dispositivo de análise; (b) Equipamento de DRX.

Os difratogramas das amostras de solo estão exibidos da Figura 34 até a Figura 40.



Figura 34. Difratograma da amostra de solo da área 1A.



Figura 35. Difratograma da amostra de solo da área 1B.



Figura 36. Difratograma da amostra de solo da área 3A.



Figura 37. Difratograma da amostra de solo da área 4A.



Figura 38. Difratograma da amostra de solo da área 4B.



Figura 39. Difratograma da amostra de solo da área 6A.



Figura 40. Difratograma da amostra de solo da área 7A.

Baseados nos ensaios de difração de Raio-X e na quantificação dos minerais pelo programa TOPAS (DIFFRAC.TOPAS) a partir do método Rietveld, a Tabela 8 exibe a estimativa da caracterização mineralógica dos solos estudados.

| Minoral                          | Fração (%) |        |        |       |       |       |       |  |  |
|----------------------------------|------------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|--|--|
| Mineral                          | 1A         | 1B     | ЗA     | 4A    | 4B    | 6A    | 7A    |  |  |
| Quartzo                          | 1,762      | 2,631  | 5,596  | 1,303 | 1,866 | 2,096 | 1,558 |  |  |
| Orthoclase                       | -          | -      | -      | 1,206 | 2,419 | -     | 0,679 |  |  |
| Caulinita                        | 3,508      | 5,979  | 5,041  | -     | -     | 0,112 | 0,783 |  |  |
| Nacrite                          | -          | -      | -      | -     | 0,209 | -     | -     |  |  |
| llita                            | -          | -      | 0,216  | 0,353 | -     | 0,484 | 1,078 |  |  |
| Muscovita                        | -          | -      | 0,247  | 0,174 | -     | -     | -     |  |  |
| Material não cristalino (amorfo) | 4,730      | 6,390  | 5,900  | 0,964 | 1,506 | 1,308 | 1,902 |  |  |
| Total (%)                        | 10,000     | 15,000 | 17,000 | 4,000 | 6,000 | 4,000 | 6,000 |  |  |

Tabela 8. Quantificação da fração mineralógica fina (passante #200).

A Tabela 8 mostra que os solos da área 1A e 1B apresentaram caracterização mineralógica similar. Nos solos 1A e 1B os teores de caulinita (3,5 - 5,9%) e quartzo (1,7 - 2,6 %) supõem material pouco reativo. No solo 3A ocorre em pequenas porcentagens a presença de argilominerais de estrutura 2:1 como ilita (0,22%) e muscovita (0,25%) e as maiores porcentagens de quartzo (5,60%) quando comparados com os outros solos. Os solos da área 4, pertencentes a uma mesma área de coleta, revelaram porcentagens de quartzo mais orthoclase de 1,51% para o solo da área 4A e 4,20 % para o solo da área 4B. No que tange ao solo da área 6A, verifica-se que este apresenta teor de quartzo de 2,1% e a presença de pequenas porcentagens de caulinita (0,8%) e ilita (0,48%). O solo da área 7A exibe porcentagem de quartzo mais orthoclase de 1,08%. Entretanto, apesar da ilita ser uma argila 2:1 esta é pouco expansiva devido à presença do íon potássio em sua estrutura mineralógica.

Assim, o conjunto de solos apresenta características de materiais pouco a não reativos, decorrentes do predomínio de quartzo, da presença de orthoclase e de argilominerais pouco ou não expansivos.

#### 3.3.3 Determinação dos teores de matéria orgânica no solo (MO)

Para a determinação do teor de MO os solos foram destorroados no almofariz e colocados em cadinhos de porcelana. Posteriormente foram levados para a estufa (70 ± 5 °C) por cerca de 48 horas. Ao serem removidos da estufa, os solos foram pesados e calcinados na mufla por 2 horas à 600°C e posteriormente foi calculado o teor de MO. A Figura 41 ilustra o procedimento de preparação dos solos e a Tabela 9 apresenta os valores de MO obtidos para cada solo. Os teores vão de 0,59 à 3,1%.



Figura 41. Determinação do teor de matéria orgânica: (a) destorroamento do solo; (b) secagem em estufa; (c) pesagem pós-mufla.

| Área | Solo | Teor MO (%) |
|------|------|-------------|
| 1.1  | 1A   | 1,74        |
| 1    | 1B   | 2,08        |
| 3    | 3A   | 2,10        |
| 4    | 4A   | 0,59        |
| 4    | 4B   | 0,84        |
| 6    | 6A   | 1,33        |
| 7    | 7A   | 0,83        |

Tabela 9. Teor de matéria orgânica por tipo de solo.

# 3.4 Caracterização dos fluidos

Diferentes fluidos foram utilizados neste trabalho: água deionizada, água de produção (AP), efluente tratado proveniente do tratamento da água de produção (ET) e óleo bruto (O). Contudo, tendo em vista o limitado volume da água de produção a ser percolada nas amostras de solo da área 3A, foi necessário produzir em laboratório uma emulsão composta de água deionizada, cloreto de sódio (NaCl) e óleo bruto até atingir características similares à AP natural.

A água deionizada foi produzida pelo aparelho de Osmose Reversa do Geoamb/UFBA e também foi utilizada para o estabelecimento do regime estacionário nas colunas de percolação. Os fluidos provenientes da indústria petrolífera foram utilizados para o estudo da migração dos contaminantes, especificamente foi escolhido o HTP como traçador nos ensaios de coluna. A seguir, serão apresentadas as características dos fluidos, bem como o solo destinado à contaminação por cada líquido.

#### 3.4.1 Coleta in situ dos fluidos e produção de fluido sintético

A Tabela 10 indica o local de coleta do fluido, a descrição do seu aspecto visual e os solos destinados à percolação pelo fluído. O aspecto visual faz referência à proporção de água/óleo encontrada nas amostras dos líquidos. O B<sub>sw</sub> (*Bottom Sediments Water*) exposto na Tabela 10 expressa a porcentagem de água de produção e sedimentos em relação ao volume total do fluido produzido (óleo + água de produção + sedimentos).

| Local de coleta do fluído                                  | Descrição do aspecto<br>visual e B <sub>SW</sub> total                              | ID<br>fluido <sup>1</sup> | Área a ser contaminada | CE <sup>2</sup><br>(mS/cm) | Classificação solo (ABNT)  |
|--|---|---------------------------|------------------------|----------------------------|--|
| Oleoduto principal   | Água de coloração clara<br>(B <sub>SWtotal</sub> =94%)                              | AP-OP                     | 1A                     | 2,16                       | Areia argilosa com vestígios de<br>silte e de pedregulho                     |
| ET 925   | Majoritariamente óleo<br>(B <sub>SWtotal</sub> -)                                   | 0                         | 1B                     | NA                         | Areia argilosa com vestígios de<br>silte e de pedregulho                     |
| Água de produção<br>sintética                              | Água de coloração clara<br>(B <sub>SWtotal</sub> =100%)                             | AP-S                      | ЗA                     | 1,77                       | Areia argilo-siltosa com vestígios<br>de pedregulho                          |
| ET 1125  | Água de coloração escura<br>(B <sub>SWtotal</sub> =91%)                             | AP-E                      | 4A                     | 1,07                       | Areia siltosa com vestígios de<br>argila e de pedregulho                     |
| ET 1125  | Água de coloração escura<br>(B <sub>SWtotal</sub> =91%)                             | AP-E                      | 4B                     | 0,69                       | Areia com pouca argila e com<br>pouco silte e com vestígios de<br>pedregulho |
| Fazenda Belém<br>(FZB)                                     | Água de coloração clara<br>misturada com óleo<br>(B <sub>SWtotal</sub> =87,4%)      | AP-FZB                    | 6A1 a 6A3              | 3,34                       | Areia com pouco silte e com<br>vestígios de argila                           |
| Estação de<br>efluente tratado<br>(Fazenda Belém -<br>FZB) | Água de coloração clara da<br>estação de tratamento<br>(B <sub>SWtotal</sub> =100%) | ET-FZB                    | 6A4 a 6A6              | 8,22                       | Areia com pouco silte e com<br>vestígios de argila                           |
| Aterro de Resíduos<br>Industriais<br>Perigosos (ARIP)      | Água com coloração turva<br>misturada com óleo<br>(B <sub>SWtotal</sub> =94,7%)     | AP-ARIP                   | 7A                     | 4,62                       | Areia com pouca argila e com vestígios de silte                              |

#### Tabela 10. Local de coleta dos fluidos em função da área a ser contaminada.

1: AP-E (água de produção/ emulsão), AP-OP (água de produção do oleoduto principal), AP-S (água de produção sintética), AP-ARIP (água de produção coletada próximo à área de resíduos industriais perigosos), ET-FZB (efluente coletado próximo a Fazenda Belém), AP-FZB (água de produção da Fazenda Belém); O (óleo bruto) com água de produção em pequena quantidade; NA - não analisado.

2: CE=condutividade elétrica.

Os fluidos fornecidos pela Unidade de Operações da Petrobras RNCE (UO-RNCE): óleo, água de produção e efluente tratado da água de produção foram coletados em galões e transportados para o Geoamb/UFBA. A seguir são descritas as características das águas de produção e do efluente tratado.

**AP – OP**: A água de produção do oleoduto principal. Caracteriza-se visualmente por uma emulsão, onde a água é a fase contínua e o óleo é a fase dispersa (O/A) com estabilidade cinética média, ou seja, tempo de separação entre as fases de 10 minutos.

**AP-S**: A água de produção sintética produzida no Geoamb/UFBA. Caracterizase por uma emulsão semelhante a AP-OP, contudo sua produção será abordada com mais detalhe no item 3.4.1.1.

**AP-E**: Esta água de produção é uma emulsão do tipo O/A, porém com coloração escura da água e estabilidade cinética pequena, uma vez que o óleo emulsionado na água não apresentou separação.

**AP-FZB**: Esta água caracteriza-se como uma emulsão de óleo de alta viscosidade, visto que, com a agitação mecânica, o óleo contido no fluido separou-se rapidamente.

**AP-ARIP**: Esta é, também caracterizada por uma emulsão do tipo O/A com estabilidade cinética aparentemente média. A AP-ARIP apresentou coloração turva.

**ET-FZB**: O efluente coletado na região da Fazenda Belém, caracterizou-se por um efluente proveniente do tratamento da água de produção, não podendo ser considerado como emulsão.

# 3.4.1.1 Água de produção "sintética" (AP-S)

Devido a impossibilidade de retorno à UO-RNCE e ao volume insuficiente do fluido AP-OP para a realização de todos os experimentos de percolação da área 1A e 3A foi necessário produzir, em laboratório, uma emulsão que se aproximasse da AP natural. A Figura 42 apresenta os equipamentos necessários para a confecção de um fluído similar à AP-OP.







Figura 42. Produção de água sintética: (a) aparelho de osmose reversa; (b) mistura de salmoura e óleo nas proporções volumétricas 90%/10%, respectivamente; (c) agitação mecânica.

Para a fabricação de 1 litro de água de produção sintética foram agitados mecanicamente, com auxílio de um liquidificador industrial, óleo e salmoura, nas proporções em volume de 10 e 90%, respectivamente. A salmoura foi produzida na proporção em massa de 1:0,001 de água deionizada/sal, respectivamente. Isto porque foi necessário obter uma condutividade elétrica média de 1,8 mS/cm, similar a condutividade encontrada para o fluido AP-OP. Apesar da existência de 10% óleo na mistura, o B<sub>sw</sub> foi considerado 100%, pois durante a realização dos ensaio o óleo aderiu as paredes internas do reservatório, percolando majoritariamente água e sedimentos dissolvidos.

# 3.4.2 Caracterização física e química dos fluidos de estudo

**Densidade (p):** A densidade dos fluidos foi obtida por método gravimétrico medindo-se o peso e volume com equipamentos disponíveis no Geoamb/UFBA. Para isto, os fluidos foram colocados dentro de uma proveta graduada de 25 ml e pesados numa balança de precisão de 0,001g. A densidade foi calculada na temperatura de 25°C. Os valores de densidade das águas de produção e do efluente tratado foram similares às da água deionizada (0,99 g/mL), sendo posteriormente utilizados como dados de entrada para obtenção da viscosidade aparente.

**Viscosidade (µ):** Para determinação da viscosidade foi utilizado um viscosímetro (Modelo DV2T, Brookfield Engineering Laboratories, Inc, EUA, Middleboro –MA). A viscosidade foi obtida com variação da temperatura entre 20°C e 40°C, sendo utilizada a câmara de banho Brookfield que acompanha o viscosímetro. A Figura 43 apresenta valores similares de viscosidade obtidos para a água deionizada, águas de produção e efluente tratado



Figura 43. Variação da viscosidade em função da temperatura de ensaio.

**pH:** Para a determinação do potencial hidrogeniônico das águas de produção (AP) e efluente tratado de água de produção (ET) foi utilizado o pHmetro Hanna (Modelo HI 5222, Hanna Instruments USA, EUA, Smithfield). A Tabela 11 indica os valores de pH dos fluidos de acordo com as relações de diluição em água deionizada.

| Relação %     | pH      |        |        |          |          |           |  |  |  |  |
|---------------|---------|--------|--------|----------|----------|-----------|--|--|--|--|
| (fluido/água) | (AP-OP) | (AP-E) | (AP-S) | (AP-FZB) | (ET-FZB) | (AP-ARIP) |  |  |  |  |
| 100/0         | 7,33    | 7,36   | 7,19   | 7,51     | 7,16     | 7,87      |  |  |  |  |
| 75/25         | 6,40    | 5,55   | 7,19   | 7,72     | 7,10     | 7,76      |  |  |  |  |
| 50/50         | 6,64    | 6,02   | 7,16   | 7,74     | 7,05     | 7,80      |  |  |  |  |
| 25/75         | 6,88    | 6,41   | 7,81   | 7,56     | 6,94     | 7,83      |  |  |  |  |

Tabela 11. Valores de pH das águas de produção (AP) e efluente tratado (ET).

Em termos de classificação química, os fluidos em estado bruto (100%/0%) e as respectivas diluições podem ser classificados com acidez fraca, próximo a valores de neutralidade.

**Condutividade elétrica (CE):** A condutividade elétrica foi medida pela inserção do condutivímetro de bolso (Modelo: 8361 Cond. & TDS Pen, AZ Instrument, Taichung, Taiwan) nas amostras dos fluidos. A condutividade elétrica tanto dos fluidos afluentes (AP e ET) quanto dos efluentes coletados durante os ensaios de percolação em colunas foram determinadas com o mesmo modelo de condutivímetro. A Figura 44 exibe o modelo do condutivímetro utilizado.



Figura 44. Condutivímetro de bolso utilizado na determinação das condutividades elétricas (CE).

**Composição química**: As amostras dos fluidos AP-OP, AP-E, AP-FZB, ET-FZB e AP-ARIP coletadas na UO-RNCE foram levadas para o Laboratório de Estudos do Petróleo (Lepetro/UFBA) com o objetivo de analisar substâncias inorgânicas, hidrocarbonetos aromáticos voláteis e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos de acordo com os valores de referência da Resolução CONAMA N°420/2009. Contudo, não foram encontrados valores acima do estabelecido pela citada resolução. Desse modo, optou-se pela adoção do HTP (Hidrocarboneto Total de Petróleo) como traçador dos ensaios de coluna. O termo HTP (Hidrocarboneto Total de Petróleo) é usado para descrever a concentração de hidrocarbonetos totais em amostras de solo e água (NASCIMENTO, 2003). Embora o Brasil não disponha de legislação específica, a Lista Holandesa e a Norma de Ontário apresentam valores de referência de tal composto.

A Tabela 12 indica os resultados de HTP obtidos pelo Lepetro/UFBA para os líquidos AP-OP, AP-E, AP-FZB, ET-FZB e AP-ARIP e os valores de referência segundo a Lista Holandesa. Os valores de HTP serão correlacionados com os valores de condutividade elétrica (CE), sendo a CE adotada como condição inicial de contorno, C<sub>0</sub>, no ajuste das curvas de chegada. O uso da correlação HTP *versus* CE deve-se a redução dos custos e do tempo para realizar as análises laboratoriais de HTP.

| hidrocarbonetos dos fluidos de entrada. |                |                |                |                  |                  |                   |  |  |
|---|----------------|----------------|----------------|------------------|------------------|-------------------|--|--|
| Área<br>Fluido                          | Área 1<br>AP-O | Área 3<br>AP-S | Área 4<br>AP-E | Área 6<br>AP-FZB | Área 6<br>ET-FZB | Área 7<br>AP-ARIP | Valores orientadores<br>para águas<br>subterrâneas (ug/L) <sup>(1)</sup> |  |
| HTP TOTAL<br>(ug/L)                     | 1276,4         | 27116,9        | 154419,3       | 3651,5           | 1927,3           | 4793,4            | 600,0  |  |

Tabela 12. Valores de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) em função das frações de hidrocarbonetos dos fluidos de entrada.

1 - Valor de intervenção de HTP definido pela Lista Holandesa para águas subterrâneas.

A Tabela 12 mostra que todos os fluidos apresentam valores de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) acima limite estipulado pela Lista Holandesa para águas subterrâneas. Contudo, por ser uma norma estrangeira, os parâmetros da Lista Holandesa devem ser usados com cautela, uma vez que os valores orientadores refletem a realidade de outro país.

# 3.5 Curva de retenção de líquidos no solo: umedecimento e drenagem

As curvas de retenção de água no solo no processo de umedecimento foram determinadas com o emprego de sondas (umidade e sucção) em regime transiente durante os ensaios de percolação com água deionizada. As curvas de retenção de água no processo de drenagem foram determinadas pelo método da vaporização com o uso de tensiômetros de baixa capacidade, em condições controladas de bancada.

# 3.5.1 Curvas de umedecimento transiente nos ensaios de percolação

Para a determinação das curvas de umedecimento foram utilizados três tensiômetros (Modelo MPS-6, DECAGON DEVICES, EUA, Pullman-Washington) e três sensores de umidade (Modelo 5TE, DECAGON DEVICES, EUA, Pullman-Washington), todos eles acoplados lateralmente na coluna de percolação com amostra de solo indeformada. O MPS-6 fornece o potencial matricial de água do solo com o alcance de sucção de 9 a 100,000 kPa. A Figura 45a e a Figura 45b ilustram, respectivamente, a sonda de sucção e a sonda de umidade.



Figura 45. Sondas de sucção e umidade para curvas de umedecimento no regime transiente (a) Sonda MPS-6 utilizada para medidas de sucção; (b) Sonda 5TE utilizada para medidas de umidade (DECAGON, 2016).

### 3.5.2 Curva de drenagem em ensaios de vaporização e técnica de tensiometria

Os tensiômetros utilizados para determinação das curvas de drenagem neste trabalho estão melhor descritos em Sousa (2012). Contudo, em um breve resumo, pode-se dizer que os tensiômetros utilizados são constituídos de um transdutor de pressão tipo diafragma (Modelo: MKGPT 1000, MK Controle e Instrumentação LTDA-EPP, São Paulo-SP) acoplados a uma conexão (capa) com ponta porosa. A leitura das sucções situam-se na faixa de 0 a 100 kPa, adequada para solos arenosos.

As capas foram confeccionadas por Sousa (2012) em aço inox 316, tendo, numa das extremidades, cavidade de 12 mm de profundidade com rosca fêmea NTP de ¼", na qual se acopla o transdutor de pressão de baixa capacidade. A outra extremidade possui uma cava de 5 mm de profundidade e 6,5 mm de diâmetro, para acomodar uma ponta porosa com valor de entrada de ar de 100 kPa. A Figura 46 exibe os componentes do tensiômetro e o croqui esquemático das capas.



Figura 46. Tensiômetro com capa em aço inox: (a) transdutor de pressão acoplado à capa; (b) croqui esquemático da capa (SOUSA, 2012).

A calibração dos tensiômetros para este trabalho também segue a metodologia de Sousa (2012) que, consiste inicialmente na saturação das pontas porosas com água deionizada dentro de uma câmara de vácuo. A câmara de saturação utilizada é composta de um cilindro em acrílico com as seguintes dimensões: diâmetro 199 mm e comprimento 300 mm; dois discos de alumínio com 250 mm de diâmetro e espessura de 30 mm; e duas entradas com tubos de Nylon e válvulas de controle. Um dos tubos se encontra conectado a uma bomba de vácuo (Modelo D16A, Leybold Heraeus, 1hp, Alemanha) e o outro, ao reservatório de armazenamento do líquido destinado à saturação. As capas são imersas em um becker com água deionizada, e posteriormente, a câmara é fechada e submetida a um vácuo de aproximadamente 760 mmHg (Figura 47).



Figura 47. Sistema de desaeração das capas deste trabalho.

Após total extração do ar (determinada pela ausência de bolhas de ar na água), a câmara é aberta e as capas são acopladas ao transdutor de pressão (tensiômetro). O transdutor é então conectado ao sistema de aquisição de dados e a calibração é feita com variação altura de uma coluna de água (pressão hidrostática). A Figura 48 exibe partes do sistema de calibração do tensiômetro utilizado neste trabalho.



Figura 48. Sistema de calibração do tensiômetro deste trabalho.

Como nenhuma bolha de ar deve permanecer no sistema, a válvula que conecta a coluna de água ao sistema de calibração do tensiômetro deve estar sempre aberta no momento do acoplamento. Neste trabalho, o tensiômetro foi submetido tanto a pressões hidrostáticas de tração, quanto de compressão, com valores da ordem de -8 a +10 kPa. Assim, para a calibração dos tensiômetros neste estudo, foi construído o gráfico de pressão aplicada (pressão hidrostática) *versus* pressão resposta do transdutor. A obtenção dos coeficientes da reta define os valores a serem incorporados ao supervisório de aquisição de dados, de modo que se estabeleça a relação direta entre o zero de leitura do transdutor e o zero de sucção aplicada. A Figura 49 ilustra a curva de calibração obtida para o tensiômetro utilizado neste trabalho.



Figura 49. Modelo da curva de calibração do tensiômetro T1 utilizado neste trabalho.

O supervisório foi o mesmo utilizado por Sousa (2012). O programa é baseado no aplicativo HISCADA (HI Tecnologia Indústria e Comércio Ltda), que permite inserir as informações obtidas pela calibração do tensiômetro, além de possibilitar a visualização e acompanhamento dos valores de sucção (Figura 50).



Figura 50. Supervisório do aplicativo Hiscada (SOUSA, 2012).

Para construção das curvas de retenção no processo de drenagem, amostras de solo foram talhadas do interior dos corpos de prova indeformados (após realização dos ensaios de percolação em coluna – item 4). As amostras ficaram com 2 cm de altura e 5 cm de diâmetros sendo saturadas com água deionizada e depois submetidas à drenagem ao ar no procedimento de vaporização. O sistema, semelhante ao usado por Sousa (2012), permitiu aferir a umidade pela variação de peso do sistema, vez que este era conhecido inicialmente (Figura 51). Ao final, as amostras foram secas em estufa (110  $\pm$  5°C) por 24 horas para determinar a umidade residual e por diferença de peso, a umidade de cada estágio juntamente com a sucção medida pelo tensiômetro de baixa capacidade.

As curvas de retenção obtidas neste trabalho, são apresentadas no item 5.



Figura 51. Sistema utilizando tensiômetros de baixa capacidade neste trabalho.

### 3.6 Permeâmetros em PVC: Montagem, execução e testes preliminares

Anterior à fase de percolação com os fluídos coletados na UO-RNCE, o aparato experimental capaz de sustentar as colunas de percolação foi testado. Nesta fase, testes preliminares foram executados em amostras de solos compactadas em permeâmetros de PVC de grandes dimensões, tamanho similar às amostras indeformadas retiradas em campo.

O procedimento consistiu em montar a torre experimental, capaz de suportar os componentes do ensaio como o permeâmetro e o reservatório; executar o ensaio teste para avaliar a eficácia da técnica proposta; testar o comportamento da coluna quanto aos itens de vedação, solubilização dos compostos da resina e determinar o tempo de chegada da frente úmida, bem como o próprio tempo que seria gasto no procedimento de montagem e desmontagem da torre e dos componentes.

O desempenho da coluna foi verificado para várias etapas: metodologia de montagem do sistema; funcionamento dos componentes do equipamento; detecção de possíveis vazamentos e verificação, por meio da análise da água efluente (água deionizada efluente), da influência da resina aplicada nas paredes laterais das amostras.

A torre de sustentação (Figura 52) foi desenvolvida pela equipe do Laboratório de Geotecnia Ambiental – UFBA com as seguintes partes: (1) torre metálica (haste metálica circular presa a uma base quadrada); (2) reservatório (tubo de *Mariotte*); (3)

permeâmetro (corpo de prova de grandes dimensões); (4) bandeja suporte para recipiente de coleta; (5) mangueira de conexão do reservatório ao cabeçote do permeâmetro. A Figura 52 exibe o croqui esquemático da torre desenvolvida e dos componentes.



Figura 52. Representação esquemática da torre metálica de sustentação e componentes com dimensões em mm.

Para a execução do ensaio preliminar foi escolhido o solo da Formação Barreiras (cidade Salvador), um solo areno-argiloso com argilas cauliníticas. Inicialmente, as paredes internas de um tubo de PVC (20 cm de diâmetro e 40 cm de altura) foram revestidas com resina para laminação (a mesma resina usada para proteção mecânica das amostras indeformadas coletadas no RN e CE). Posteriormente à secagem da resina, cerca de 4 horas, o solo Barreiras foi compactado manualmente no interior do tubo, não havendo controle de umidade e de energia de compactação.

Após a compactação do solo foi acoplado um cap plástico (PVC) e um cabeçote (tubo biselado metálico), respectivamente na base e no topo do referido tubo. O conjunto do tubo com solo e acessórios foi denominado permeâmetro. A Figura 53 ilustra o croqui e o esquema de montagem do permeâmetro com amostra compactada do solo Barreiras.





Figura 53. Permeâmetro: (a) representação esquemática com dimensões em mm; (b) esquema de montagem do permeâmetro acoplado com acessórios.

O cabeçote permitiu a condução do líquido para dentro do solo evitando o escoamento preferencial pelas paredes do permeâmetros. Em seguida, abraçadeiras móveis foram acopladas ao reservatório (tubo de *Mariotte*) e ao permeâmetro, permitindo o deslocamento de ambos na torre metálica de sustentação. A mangueira plástica transparente estabeleceu a conexão para o fluxo de fluido do reservatório para o permeâmetro.

O reservatório, confeccionado inicialmente em PVC, numa configuração semelhante a um tubo de *Mariotte* mantém a carga hidráulica do permeâmetro constante em um nível especificado. Lateralmente uma mangueira transparente (componente 5 da Figura 52) foi inserida no reservatório para a verificação do nível do fluído. O sistema de vedação do *Mariotte* utilizou *orings* de neoprene internamente acoplados às tampas inferior e superior (caps plásticos). Na tampa superior do reservatório, um tubo móvel de PVC (25 mm de diâmetro e 1,0 m de altura) permitiu o controle da carga hidráulica. Na tampa inferior, o tubo de saída e uma válvula do tipo esfera (PVC de ½") acoplada a mangueira transparente regularam a condução do fluido até o permeâmetro. A Figura 54a e a Figura 54b ilustram, respectivamente, a representação esquemática do reservatório em PVC e o reservatório já finalizado, sendo este enchido com água deionizada para execução do ensaio teste com o solo Barreiras.



Figura 54. Reservatório: (a) representação esquemática com dimensões em mm; (b) reservatório em PVC.

O ensaio teste foi realizado duas vezes. A Figura 55 ilustra a torre experimental em um dos ensaios teste.



Figura 55. Torre experimental em ensaio preliminar.

Após os ensaios, as amostras efluentes foram levadas para análise com o objetivo de determinar se os compostos da resina ou se os elementos de constituição da parede do permeâmetro, foram solubilizados durante o teste e se esses influenciavam no processo de determinação dos compostos de interesse do fluido afluente. Os resultados mostraram que a resina endurecida não exibia solubilização aparente com o líquido efluente, sendo os resultados comprovados pelas análises de parâmetros estabelecidos pela Resolução CONAMA Nº 420/2009. Assim, as análises laboratoriais mostraram que nos líquidos efluentes dos ensaios testes não foram identificados compostos orgânicos ou inorgânicos com valores acima do limite de
detecção, sendo possível, a execução dos ensaios de percolação com os fluidos enviados pela Petrobras.

Entretanto, os ensaios testes revelaram que o permeâmetro apresentou vazamentos pelo cap inferior e pela lateral do cabeçote superior (tubo biselado), sendo necessário a utilização de cola de silicone e bentonita. Por outro lado, o reservatório em PVC (tubo de *Mariotte*) apresentou falhas na vedação, tendo que ser substituído por um reservatório metálico, com as extremidades soldadas, de forma a minimizar a possibilidade de vazamentos. A Figura 56 mostra o reservatório metálico desenvolvido em substituição aos reservatórios de PVC.



Figura 56. Reservatório metálico: (a) representação esquemática com dimensões em mm; (b) reservatório pós-confecção.

O reservatório metálico foi projetado com uma tampa inferior soldada à estrutura e uma tampa superior removível para facilitar a lavagem do mesmo. Ambas as tampas foram confeccionadas do mesmo material do reservatório. Lateralmente à estrutura do reservatório, um tubo transparente de nylon (1/4") foi acoplado a dois cotovelos machos de latão, encaixados no tubo por meio de rosqueamento interno. A estanqueidade do reservatório foi testada e aprovada.

Ao total foram confeccionados para este trabalho três conjuntos de torres de sustentação, os quais incluem bandeja de suporte, reservatório metálico, abraçadeiras metálicas e acessórios necessários para montagem dos permeâmetros (semelhante à Figura 52).

## 4 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL DOS ENSAIOS DE COLUNA EM PERMEÂMETROS DE GRANDES DIMENSÕES COM AMOSTRAS INDEFORMADAS

# 4.1 Montagem, execução dos ensaios de percolação de água de produção e efluente tratado em amostras indeformadas de grandes dimensões

Após os testes preliminares com água deionizada percolando pelas amostras compactadas de solo Barreiras foi proposto uma metodologia de montagem para execução dos ensaios de coluna com percolação dos fluidos AP e ET nas amostras indeformadas de solos do RN e CE. As etapas inicialmente propostas seguiram a metodologia 1 (Figura 57), sendo então realizados os ensaios de percolação nas amostras da área 1A. Contudo, após a realização desses ensaios foi necessário um ajuste procedimental com a inserção de duas etapas: secagem das amostras indeformadas e estabelecimento do regime estacionário, conforme metodologia 2 (Figura 57).





Como parte das etapas metodológicas são semelhantes, a explicação dos procedimentos utilizados neste trabalho seguirá a ordem exposta na metodologia 2,

sendo esta, a metodologia efetiva dos ensaios de percolação deste trabalho. A adoção da etapa de secagem e estabelecimento do regime estacionário será explicada nos tópicos subsequentes.

## 4.1.1 Montagem das sondas (umidade e sucção)

Para a preparação dos permeâmetros contendo as amostras indeformadas foram inicialmente retirados os filmes plásticos que envolviam o PVC, seguido da inserção de três sensores de umidade (Modelo 5TE, DECAGON DEVICES, EUA, Pullman-Washington) fixados lateralmente e a inserção de três sondas de potencial hídrico (Modelo MPS-6, DECAGON DEVICES, EUA, Pullman-Washington) com posicionamento oposto ao dos sensores de umidade. Ambos os sensores foram acoplados ao corpo de prova por meio de furos no PVC e a utilização de cola de silicone nesses furos permitiu a vedação lateral. A Figura 58 ilustra o esquema de montagem das sondas nos corpos de prova.



Figura 58. Montagem das sondas de umidade e potencial hídrico em amostras indeformadas de campo: (a) retirada do filme plástico; (b) montagem das sondas; (c) conexão elétrica com o armazenador de dados; (d) níveis de instalação das sondas.

As sondas foram colocadas ao longo do permeâmetro, equidistantes por 10 cm umas das outras. A conexão elétrica das sondas com o armazenador de dados contínuo (Modelo: EM50 Digital Data Logger, DECAGON DEVICES; EUA, Pullman-Washington) permitiu realizar as leituras e armazenar os resultados dos ensaios.

## 4.1.2 Montagem da base do permeâmetro

Para a montagem da extremidade inferior do permeâmetro contendo amostra indeformada de solo (corpos de prova) foi colocada uma camada de areia (pedriscos) disponível em laboratório, seguida de uma camada de geotêxtil, ambas funcionando como um filtro no cap de PVC. A utilização desse filtro facilitou a coleta do fluido pela base do permeâmetro, impedindo a saída de partículas finas. A vedação foi feita pelo *oring* de neoprene colocado na cavidade do cap plástico. A Figura 59 ilustra o processo de montagem da extremidade inferior das amostras indeformadas (corpos de prova).



Figura 59. Montagem do cap inferior nas amostras indeformadas: (a) colocação de pedriscos; (b) colocação de geotêxtil.

## 4.1.3 Secagem das amostras indeformadas

Após a montagem das sondas (umidade e sucção) e montagem da base dos permeâmetros, os solos foram submetidos à fase de secagem. A secagem das amostras indeformadas de solos naturais consistiu no fluxo ascendente de ar quente através do meio poroso. Para a produção de ar quente foi feita a montagem de uma peça cilíndrica de aço inox, vazada internamente, com dois furos na parte superior e um furo na parte inferior da peça. Ao furo inferior foi acoplado um tubo de Naylon de 1/4" conectado a um compressor, permitindo a passagem do ar frio para o interior da peça. O aquecimento da peça e, consequentemente do ar, foi feito por um resistor (Modelo: Coleira de mica 100100 mm, Brastherm, São Paulo, Brasil), enquanto que o controle de temperatura foi feito pelo acoplamento de um termostato (Modelo: TIC

17RGT, Full Gauge Controls, Texas, EUA) ao resistor coleira, conforme ilustrado na Figura 60.



Figura 60. Esquema de secagem por fluxo ascendente de ar quente.

Ao furo central feito na parte superior da peça de aço inox foi fixada uma conexão de latão, ligada a um tubo de Naylon de 1/4". Este tubo permitiu a passagem do ar aquecido para o interior do permeâmetro. Para evitar a perda de calor, o tubo de Naylon foi isolado termicamente com um tubo de polietileno. Na parte superior do permeâmetro foi inserida uma espuma, a qual foi presa com auxílio de uma placa plástica perfurada (PVC) e com hastes de metálicas, como mostra a Figura 60. A secagem das amostras foi finalizada após cinco dias, tempo necessário para a volatilização da resina que não havia solidificado.

A fase de secagem foi inserida como etapa metodológica após problemas técnicos encontrados nos primeiros ensaios de percolação com água de produção do fluido AP-OP em amostras da área 1A, a qual seguiu a metodologia 1 (Figura 57). Nos primeiros ensaios de percolação (solos da área 1A), o efluente coletado, acondicionado em local refrigerado, foi levado para o Lepetro/UFBA para análises químicas. As análises revelaram a presença de componentes da resina solubilizada nas alíquotas efluentes. A Figura 61 ilustra o aspecto de alíquotas após a inserção dos reagentes para a realização dos ensaios químicos.



Figura 61. Aspecto das alíquotas: (a) acondicionamento de efluente de ensaio de coluna (metodologia 1); (b) solubilização da resina em amostras efluentes.

Assim, diferentemente da água deionizada coletada como efluente nos ensaios preliminares – ensaio teste (item 3.6); o resíduo líquido coletado após a percolação de AP-OP no solo da área 1A indicou a presença de componentes solubilizados de resina, provavelmente pela sua não polimerização. Estes componentes solubilizados inviabilizariam a obtenção de parâmetros legislados pela Resolução CONAMA N°420/2009 para substâncias inorgânicas, hidrocarbonetos aromáticos voláteis e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos; e a quantificação de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) segundo a Lista Holandesa. Após a execução dos primeiros ensaios com AP-OP foi necessária a secagem prévia das amostras de solo indeformadas, inclusive as da área 1A.

## 4.1.4 Montagem topo do permeâmetro

Para montagem do topo dos permeâmetros (corpos de prova) foi feita a remoção de 3 cm iniciais de solo da amostra indeformada. Isto permitiu o encaixe do cabeçote superior (tubo metálico biselado), responsável pela imposição da carga hidráulica dos líquidos percolantes. Para assegurar a estanqueidade entre as amostras indeformadas e o tubo metálico biselado, foram utilizados *orings*, bentonita e silicone como componentes de vedação. A Figura 62 mostra a montagem do topo do permeâmetro.



Figura 62. Permeâmetro: (a) montagem do cabeçote superior; (b) e (c) aplicação de bentonita.

Para finalizar a montagem das colunas de percolação, uma mangueira transparente (Figura 52 – item 5) proveniente da saída do reservatório metálico (tubo de *Mariotte*) foi unida ao topo do permeâmetro. A montagem dos permeâmetros foi feita dias anteriores a realização de cada ensaio de percolação.

### 4.1.5 Estabelecimento do regime estacionário com água deionizada

A fase de saturação dos corpos de prova com água deionizada possibilitou o estabelecimento de regime estacionário nos ensaios de percolação em colunas. Esta fase também permitiu a remoção de parte da resina ainda presente nas amostras indeformadas e obtenção de parâmetros para a curva de retenção (ramo de umedecimento). Para estabelecimento do fluxo de água foi utilizado um reservatório disponível no laboratório Geoamb/UFBA. O reservatório, também do tipo *Mariotte*, é constituído por um tubo de PVC de 30 cm de diâmetro e 40 cm de altura, com base e topo de aço inox e conexões para entrada e saída da água deionizada (Figura 63).



Figura 63. Mariotte de água deionizada.

A água deionizada após percolar em toda extensão do permeâmetro foi coletada na base, semelhante ao processo do ensaio teste e conforme esquema da Figura 52. A condutividade elétrica da água foi mensurada e valores altos de CE, na ordem de 10<sup>3</sup> µS/cm, foram associados à dissolução da resina ainda presente nas amostras indeformadas de solos naturais.

Após a percolação de 20 litros de água e estabelecimento do regime estacionário observou-se que a CE apresentava valores próximos de 100 µS/cm (valor de referência indicativo da baixa concentração da resina presente nas alíquotas efluentes). Tal comportamento foi comprovado por análises laboratoriais, pois para CE abaixo de 100 µS/cm não ocorria mais formação de gel, indicando ausência ou pouca influência da resina solubilizada.

Durante o ensaio do estabelecimento do regime estacionário também foi avaliado o avanço da frente de infiltração pelas sondas de umidade e sucção. Algumas amostras do efluente nos ensaios de saturação levaram dias para apresentar este valor de CE e outras, apenas horas. Deste modo, os ensaios de percolação com água deionizada foram finalizados.

## 4.1.6 Ensaios de coluna com percolação de água de produção (AP) e efluente tratado (ET)

Após serem estabelecidas as condições para o regime estacionário com a redução da CE nas alíquotas efluentes, ficou também estabelecido que o

permeâmetro e o reservatório metálico seriam ajustados para promover uma carga hidráulica no topo do solo na ordem de 3 ± 1 cm. Foram adotados valores baixos de carga hidráulica como forma de evitar velocidades rápidas de percolação, uma vez que os solos coletados foram de característica arenosa.

Na execução dos ensaios de percolação em colunas, o óleo em fase livre dos fluidos AP-OP (área 1A), AP-E (área 4A e 4B), AP-FZB (área 6A), AP-ARIP (área 7A) foi manualmente removido, pois este se encontrava sobrenadando e dificultando o controle da carga hidráulica. O fluido ET-FZB (área 6A) por se tratar de um efluente tratado da água de produção, não continham visualmente óleo em fase livre.

Na fase dos ensaios de percolação em colunas os fluidos descritos acima (AP-O, AP-S, AP-E, AP-FZB, AP-ARIP e ET-FZB) foram utilizados para determinar os coeficientes de permeabilidade e os parâmetros de transporte ( $R_d$ ,  $D_h e \alpha_L$ ) referentes à migração de HTP.

### 4.1.7 Ensaios de coluna com percolação de óleo bruto

Para a execução dos ensaios de percolação de óleo bruto na área 1B não foi necessário a etapa de estabelecimento do regime estacionário com água deionizada, sendo determinado apenas sua profundidade de penetração após certo período. O processo de montagem das sondas, da base e do topo do permeâmetro seguiu a metodologia descrita nos tópicos anteriores (itens 4.1.1, 4.1.2, e 4.1.4).

O óleo bruto (O) foi inicialmente colocado dentro de um dos reservatórios metálicos. A partir daí anotou-se a data e o horário de início da percolação do fluido, sendo feito o monitoramento da carga hidráulica e dos valores detectados pelos sensores instalados lateralmente. O interesse nestes ensaios foi também avaliar a capacidade de detecção da frente úmida pelos sensores. Assim, uma vez registradas às mudanças de umidade e sucção, o ensaio foi finalizado sem a necessidade de coleta de efluentes.

A Figura 64 mostra dois corpos de prova ensaiados ao mesmo tempo a partir de um único reservatório. Para isto foi feita uma adaptação nas válvulas de controle com a utilização de duas mangueiras.



Figura 64. Ensaios de coluna com percolação de óleo bruto (O).

Um terceiro ensaio de percolação com óleo bruto foi executado após a finalização do ensaio exibido na Figura 64. A utilização inicial de um único reservatório foi justificada pela limitação da quantidade de equipamentos disponíveis.

# 4.2 Determinação do coeficiente de permeabilidade (k<sub>sat</sub>) nos ensaios de percolação em colunas

Para obter o coeficiente de permeabilidade saturado (k<sub>sat</sub>) nos ensaios de coluna aplicou-se a Lei de Darcy [Equação (6)] com carga hidráulica sendo mantida no valor de 3 ± 1 cm. A vazão (Q) do fluido percolado foi obtida matematicamente pela derivação da equação de volume acumulado no tempo. O volume acumulado no tempo foi obtido pela soma dos volumes das alíquotas efluentes coletadas na base do permeâmetro (corpo de prova). A Figura 65 exibe a equação do volume acumulado no tempo para o CP 7A1, sendo que todos os outros ensaios foram analisados de maneira análoga. No APÊNDICE D encontram-se os valores dos coeficientes de permeabilidade ao longo dos ensaios de coluna.



Figura 65. Volume acumulado *versus* tempo para o CP 7A1.

# 4.3 Correlação entre os hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) e a condutividade elétrica (CE)

Neste trabalho, não sendo factível o retorno ao Rio Grande do Norte e ao Ceará para se obter mais fluidos, no caso de esgotamento, percebeu-se a necessidade de ter cuidado na sua utilização durante a realização de todos os experimentos de coluna. Sendo assim, com intuito de reduzir o consumo do fluído afluente, reduzir as análises químicas, acelerar a execução dos ensaios de percolação e possuir dados para gerar a curva de chegada foi necessário desenvolver um método para correlacionar teores de HTP afluente com valores de CE.

A condutividade elétrica é facilmente mensurada dispensando, dessa forma, a realização de muitas análises químicas. A variação da condutividade elétrica durante os ensaios indicou avanço da frente de contaminação e, consequentemente, o aumento da concentração de hidrocarbonetos totais de petróleo.

O procedimento de estimativa de correlação (HTP *versus* CE) consistiu na diluição dos fluídos em estado bruto (AP-O, AP-S, AP-E, AP-FZB, AP-ARIP e ET-FZB), como forma de obter várias concentrações de HTP e correlacioná-las com as respectivas medidas de condutividade elétrica utilizadas no controle dos ensaios de percolação. As proporções de diluição dos fluidos da indústria do petróleo - água deionizada foram: 75%-25%; 50%-50%; 25%-75%, além da utilização do fluído bruto (100%-0%). A Figura 66 mostra as vidrarias utilizadas no procedimento e o condutivímetro adotado.



Figura 66. Diluição de fluidos (AP e ET): (a) vidrarias utilizadas; (b) condutivímetro de bolso.

Após a diluição, as amostras foram etiquetadas, acondicionadas em frascos de vidro e levadas para o Lepetro/UFBA, onde também foram submetidas à determinação do pH.

A Figura 67 exibe como exemplo o ajuste linear para os fluidos AP-S e AP-E, respectivamente. As proporções fluido/água deionizada foram indicadas nos gráficos e os outros ajustes seguiram de forma similar.



Figura 67. Curvas de ajuste condutividade elétrica *versus* HTP: (a) valores de HTP correlacionado à condutividade elétrica do fluido AP-S; (b) valores de HTP correlacionado à condutividade elétrica do fluido AP-E. A metodologia descrita apresentou-se como alternativa viável para correlacionar dois parâmetros utilizados neste trabalho (HTP e CE). Diante disso, o aumento da CE no efluente coletado, após percolar pela coluna de solo, evidenciou o avanço da frente de contaminação por HTP.

## 4.4 Determinação de parâmetros de transporte (R<sub>d</sub>, D<sub>h</sub> e α<sub>L</sub>) por meio de ensaios de percolação em colunas

Os itens 2.3 à 2.4 apresentam as equações matemáticas para determinação dos parâmetros de transporte: coeficiente de retardo (R<sub>d</sub>), coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D<sub>h</sub>) e o coeficiente de dispersividade ( $\alpha_L$ ), todos com base nos ensaios de percolação em colunas, supondo a velocidade constante. Entretanto, devido às variações da velocidade de percolação (v<sub>x</sub>) ao longo do tempo, foi necessário o uso da equação modificada de Ogata e Banks (1961), Equação (35), para ajustar as curvas experimentais (C/C<sub>0</sub>) e determinar os parâmetros de transporte (R<sub>d</sub>, D<sub>h</sub> e  $\alpha_L$ ).

As hipóteses simplificadoras adotadas no presente trabalho, foram: meio poroso indeformável, homogêneo e isotrópico na escala macroscópica; escoamento isotérmico; variações de massa e viscosidade desprezíveis; e concentração inicial no tempo t=0 como sendo o valor inicial de condutividade elétrica do fluido afluente, que por correlação representa o valor de HTP.

As curvas de chegada experimentais foram determinadas pelas leituras de condutividade elétrica nas alíquotas efluentes dos ensaios de percolação com AP e ET. A medição da CE permitiu, de maneira eficaz, detectar a finalização do ensaio, ou seja, quando C/C<sub>0</sub> fosse próximo ou igual 1. Isto porque o resultado das análises de HTP seriam demasiadamente longos e não haveria possibilidade de manter a execução dos ensaios, visto que a quantidade de fluido foi restrita. A curva de chegada experimental (C/C<sub>0</sub>) foi obtida por meio da razão expressa pela Equação (37).

$$\frac{\mu_{aliquota} - \mu_{min}}{\mu_{max} - \mu_{min}} = \frac{\mu}{\mu_0} = \frac{C}{C_0}$$
(37)

Em que  $\mu_{alíquota}$  é a condutividade elétrica de cada alíquota coletada expressa em  $\mu$ S/cm,  $\mu_{min}$  é a condutividade elétrica de finalização do ensaio de coluna expressa em  $\mu$ S/cm; e  $\mu_{max}$  é a condutividade elétrica do líquido de entrada expressa em  $\mu$ S/cm. Por analogia, essa relação nada mais é do que a concentração relativa (C/C<sub>0</sub>) de HTP. A velocidade de percolação para cada intervalo de tempo entre duas coletas consecutivas durante a execução dos ensaios foi feita usando a Equação (38).

$$v_x = \frac{\Delta_{vol}}{\Delta t \ A \ n} \tag{38}$$

Em que  $\Delta_{vol}$  representa a diferença de volume no tempo entre duas coletas consecutivas (L<sup>3</sup>);  $\Delta t$  é a diferença de tempo entre as duas coletas (T); A é a área transversal da amostra de solo (L<sup>2</sup>) e n é a porosidade. As velocidades de percolação de cada ensaio foram plotadas em função tempo, conforme a Figura 68.



Figura 68. Comportamento da velocidade *versus* tempo de percolação nos ensaios de coluna do CP 7A1.

A variação nos valores de v<sub>x</sub> obtidos pela Equação (38) foram inseridos na solução analítica da curva de chegada, Equação (35) do item 2.3.2. As equações que representam a variação da velocidade para casa ensaio encontram-se no APÊNDICE D (Figura 118 a Figura 124).

## 4.4.1 Determinação de α<sub>L</sub> mediante inclinação da reta da curva de chegada e determinação do coeficiente de difusão molecular (D₀).

No item 2.4 é apresentada a Equação (36) para obtenção do coeficiente de dispersividade ( $\alpha_L$ ). O gráfico de C/C<sub>0</sub> x t permite que o coeficiente de dispersividade longitudinal seja calculado mediante inclinação da parte linear da curva de chegada a partir da Equação (36), conforme afirma Feitosa *et al.* (2008).

Neste trabalho, o intervalo escolhido para obtenção da inclinação das retas de todos os ensaios foi entre as concentrações relativas (C/C<sub>0</sub>) de 0,25 a 0,50, pois foi verificado como sendo o trecho mais linear para a maioria das curvas de chegada. A Figura 69 mostra a divisão do intervalo para o CP 7A1. O coeficiente de dispersividade longitudinal dos outros ensaios de coluna foram obtidos de maneira similar.



Figura 69. Dispersividade para a curva de chegada do CP 7A1.

A dispersividade longitudinal calculada mediante inclinação do trecho ascendente das curvas de chegada estabeleceu a previsão inicial do valor adotado no modelo analítico da Equação (35), sendo designado por  $\alpha_{\text{Linclinação}}$ . Desse modo, se as variações de concentração relativa de um traçador em um ponto x da coluna são registradas em função do tempo, obtemos a declividade por meio da curva de chegada no ponto x, em que x é a distância longitudinal percorrida pelo traçador com velocidade média v<sub>x</sub>=q/n.

O coeficiente de difusão molecular adotado no estudo baseou-se no número equivalente de carbonos (EC), conforme Figura 70. A Figura 70 mostra o coeficiente de difusão molecular no ar e n a água em função do número de carbonos equivalente da cadeia (EC).



Figura 70. Coeficiente de difusão molecular *versus* equivalente de carbono: (a) coeficiente de difusão molecular no ar; (b) coeficiente de difusão molecular na água (GUSTAFSON, 1997).

Pode ser visto que o coeficiente de difusão molecular no ar ou na água não varia significativamente de composto para composto (com mais ou menos carbonos, alifáticos ou aromáticos). Segundo Gustafson (1997), uma hipótese razoável e conservadora é estabelecer valores de coeficiente de difusão molecular para o ar como sendo  $10^{-1}$  cm<sup>2</sup>/s e para a água como sendo  $10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s. Para o estudo desenvolvido aqui com a emulsão água/óleo bruto, que geralmente apresenta cadeias longas, adotou-se o EC=10, obtendo-se a favor da segurança um valor de coeficiente de difusão molecular de 7x10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>/s. O valor de D<sub>0</sub> será utilizado na Equação (35).

## 4.4.2 Procedimentos para ajuste da solução analítica incremental de Ogata e Banks (1961) às curvas de chegada experimentais

A partir dos procedimentos descritos anteriormente e com base nas equações apresentadas ao longo desse estudo, foram obtidos, para cada ensaio de coluna, os parâmetros de transporte ( $R_d$ ,  $D_h e \alpha_L$ ) de acordo com as etapas listadas abaixo:

- Quantificação do volume de poros (V<sub>p</sub>) das amostras indeformadas;
- Obtenção da condutividade elétrica (CE) dos fluidos de entrada e das alíquotas efluentes nos ensaios de coluna, de forma a levantar as curvas C/C<sub>0</sub> experimentais, em função do volume de poros e em função do tempo decorrido de ensaio (APÊNDICE D);

- Quantificação do volume percolado pelos fluidos (AP e ET) e, posteriormente cálculo da velocidade de percolação pela Equação (38);
- Obtenção das equações de variação da velocidade, semelhante à Figura 68. A variação da velocidade ao longo dos ensaios de coluna foi inserida na solução incremental de Ogata e Banks [Equação (35)];
- Estimativa dos coeficiente de retardo (R<sub>d</sub>) pelo método gráfico, em que
  R<sub>d</sub> = volume de poros para C/C<sub>0</sub> =0,5 (semelhante à Figura 15);
- Cálculo dos valores de α<sub>Linclinação</sub> obtidos pela inclinação do segmento reto da curva de chegada experimental (item 4.4.1);
- Estimativa do coeficiente de tortuosidade (τ) do meio poroso pela Equação (24);
- Adoção do coeficiente de difusão molecular (D<sub>0</sub>) de 7x10<sup>-6</sup>cm<sup>2</sup>/s, com base na Figura 70 e em função do número equivalente de carbonos (EC);
- Obtenção do coeficiente de dispersão hidrodinâmico (D<sub>h</sub>), sendo adotado a velocidade inicial experimental, v<sub>x</sub>, de cada ensaio de percolação, em que: D<sub>h</sub>= α<sub>L</sub>v<sub>x</sub> + τD<sub>0</sub>;
- Utilização das equações de variação de velocidade (APÊNDICE D -Figura 118 a Figura 124), τ, Rd, Do, Dh, α<sub>Linclinação</sub> na equação incremental analítica [Equação (35)]:
- Utilização do Método dos Mínimos Quadrados (MMQ) para ajustar os dados experimentais à equação incremental analítica de Ogata e Banks [Equação (35)].

Para cada tipo de solo, os dados experimentais dos ensaios de coluna passaram a ser ajustados juntos. O objetivo desta análise foi obter parâmetros de transportes representativos de cada área, designados neste trabalho como parâmetros globais de transporte (R<sub>dglobal</sub>, D<sub>hglobal</sub> e α<sub>Lglobal</sub>). Posteriormente, para cada área foram calculados a média dos números de Peclet.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 5.1 Curvas características de retenção de água no solo

O conhecimento das curvas características de retenção de água favorecem o entendimento do comportamento hidráulico dos solos não saturados, sendo sua determinação fundamental para utilização em simulações numéricas de transporte de contaminantes em meios porosos. Contudo, como o objetivo a ser apresentado limitase à determinação das curvas de retenção, serão apresentados os resultados obtidos por dois métodos: drenagem em regime estacionário pela técnica de vaporização e tensiometria (ramo seco); e umedecimento em regime transiente pela utilização de sondas de umidade e sucção (ramo úmido).

# 5.1.1 Curvas características de retenção de água – Drenagem no regime estacionário pelo método de vaporização

A Figura 71 apresenta as curvas de retenção determinadas com água deionizada. Os dados utilizados para confecção das curvas de drenagem no regime estacionário utilizando água deionizada estão apresentados no APÊNDICE B.



Figura 71. Curva de retenção de água nos solos do estudo – Ajuste de Fredlund & Xing (1994) - ramo de drenagem.

A Tabela 13 apresenta os parâmetros de ajuste das curvas de retenção de água deionizada nos solos do estudo (1A, 3A, 4A, 4B, 6A e 7A) pelos modelos de Fredlund e Xing (1994) e van Genuchten (1980).

| Parâmetros de Fredlund e Xing (1994) |       |                            |      |                 |             |      |      | Parâmetros de van Genuchten (1980) |      |                 |                 |      |  |
|--------------------------------------|-------|----------------------------|------|-----------------|-------------|------|------|------------------------------------|------|-----------------|-----------------|------|--|
| Solo                                 | af    | m <sub>f</sub><br>(ajuste) | Nf   | θs<br>(cm³/cm³) | Ψr<br>(kPa) | R²   | α    | m<br>(ajuste)                      | n    | θs<br>(cm³/cm³) | θr<br>(cm³/cm³) | R²   |  |
| 1A                                   | 4,73  | 0,70                       | 3,53 | 0,32            | 100         | 0,99 | 3,55 | 0,19                               | 1,24 | 0,32            | 0,01            | 0,95 |  |
| ЗA                                   | 5,90  | 1,10                       | 0,99 | 0,41            | 150         | 0,99 | 0,19 | 0,44                               | 1,78 | 0,41            | 0,01            | 0,98 |  |
| 4A                                   | 5,04  | 1,45                       | 5,94 | 0,44            | 200         | 0,99 | 0,19 | 0,68                               | 3,06 | 0,43            | 0,01            | 0,95 |  |
| 4B                                   | 5,04  | 2,00                       | 2,28 | 0,44            | 200         | 0,99 | 0,24 | 0,61                               | 2,52 | 0,44            | 0,01            | 0,99 |  |
| 6A                                   | 31,05 | 4,20                       | 0,32 | 0,38            | 250         | 0,95 | 0,57 | 0,29                               | 1,39 | 0,36            | 0,01            | 0,93 |  |
| 7A                                   | 4,55  | 1,40                       | 3,17 | 0,38            | 150         | 0,98 | 0,20 | 0,59                               | 2,43 | 0,38            | 0,01            | 0,98 |  |

Tabela 13. Parâmetros de ajuste das curvas de retenção de água no solo (ramo de drenagem).

Observando a Figura 71 nota-se que os solos 1A, 3A, 4A, 4B e 7A apresentaram elevada inclinação das curvas de drenagem, com baixos valores de entrada de ar (af) 4 – 6 kPa, característicos de solos arenosos. O solo 6A, também de característica arenosa, apresentou uma curva de retenção no ramo de drenagem com menor inclinação e com valor de entrada de ar (af) de 31kPa. Em parte, tal comportamento pode ser justificado pela falta de pontos durantes os experimentos de vaporização. A curva de retenção de água no solo 1B não foi determinada em virtude da similaridade granulométrica e mineralógica com o solo 1A.

## 5.1.2 Curvas características de retenção de água – Umedecimento no regime transiente

Ao total foram realizados 21 ensaios de saturação, mas as análises do CP 1A1 foram descartadas devido aos problemas na execução dos ensaios, resultando em 20 ensaios válidos. A Figura 72 e Figura 73 apresentam os resultados para os solos da área 1A (1A2 e 1A3). No APÊNDICE C (Figura 101 - Figura 117) são apresentados os gráficos dos outros solos. A ausência de sondas em alguns gráficos do APÊNDICE C é justificadas por falhas dos dispositivos de armazenagem de dados durante a fase de saturação dos CPs com água deionizada.



Figura 72. Gráficos de umidade e sucção em função do tempo do CP 1A2 quando submetidos à percolação com água deionizada.

No CP 1A2 (Figura 72a) a sonda 2 de umidade detectou a frente de umedecimento aproximadamente com 12 minutos após o início da saturação do corpo de prova, sendo que a sonda 2 de sucção detectou o umedecimento do solo antes dos 10 primeiros minutos de ensaio. Isso evidenciou um retardo na mensuração dos pares de pontos (sucção e umidade volumétrica) empregados para estimar a curva de retenção de água no solo. As sondas 3 do CP 1A2 também apresentaram comportamento similar.

A sonda 1 do CP 1A3 (Figura 73a) apresentou um pico na variação de umidade volumétrica maior que a porosidade do solo, valor incoerente com o esperado, uma vez que para solos saturados a umidade volumétrica é igual a porosidade ( $\theta_{sat}$ =n). As outras sondas do CP 1A3 apresentaram retardos similares aos da sondas do CP 1A2.



Figura 73. Gráficos de umidade e sucção em função do tempo do CP 1A3 quando submetidos à percolação com água deionizada.

Isto, provavelmente, aconteceu porque as sondas de umidade volumétrica e sucção, instaladas em lados opostos, muitas vezes não receberam simultaneamente a frente de umedecimento. Além disso, a sonda de sucção, que contém uma pedra porosa na ponta, demandou um tempo para estabilização do material poroso capaz de detectar variações de poropressão.

O par de dados fornecidos pela instrumentalização dos permeâmetros, sucção e umidade volumétrica, auxiliaram na elaboração das curvas de retenção (ramo úmido) de cada solo do estudo. Contudo, para o ajuste das curvas de umedecimento não foram utilizados todos os valores medidos pelos pares de sondas (umidade e sucção) pertencentes a um mesmo nível. A Tabela 14 apresenta os pares de sondas (umidade e sucção) utilizados para o ajuste das curvas de retenção no ramo umedecimento, e quais os motivos de descarte das sondas.

| Área | СР  | Par de sondas<br>utilizadas <sup>1</sup> | Par de sondas<br>descartadas | Motivo do descarte   |
|------|-----|--|------------------------------|--|
| 1A   | 1A2 | 1  | 2 e 3                        | Nível de umidade incompatível com o valor medido para<br>sucção  |
|      | 1A3 | -  | 1, 2 e 3                     | Nível de umidade incompatível com o valor medido para<br>sucção nas sondas 2 e 3 e aparecimento de um pico no<br>valor de umidade na sonda 1 |
|      | 3A1 | 1  | 2 e 3                        | Nível de umidade incompatível com o valor medido para<br>sucção  |
| 3A   | 3A2 | -  | 1, 2 e 3                     | Amostra compactada   |
|      | 3A3 | -  | 1, 2 e 3                     | -  |
|      | 4A1 | 2 e 3                                    | 1                            | Estagnação dos valores de sucção   |
| 4A   | 4A2 | -  | 1, 2 e 3                     | Problemas de vazamento – descarte dos gráficos   |
|      | 4A3 | 2 e 3                                    | 1                            | Valores constante de sucçao  |
| 4B   | 4B1 | 1 e 2                                    | 3                            | Nível de umidade incompatível com o valor medido para<br>sucção  |
|      | 4B2 | 1 e 2                                    | 3                            | Nível de umidade incompatível com o valor medido para<br>sucção  |
|      | 4B3 | -  | 1, 2 e 3                     | Nível de umidade incompatível com o valor medido para<br>sucção, retardo na detecção nos valores de umidade e<br>sucção                      |
|      | 6A1 | -  | 1, 2 e 3                     | Mau funcionamento do armazenador de dados de sucção  |
| 6A   | 6A2 | -  | 1, 2 e 3                     | Nivel de umidade incompativel com o valor medido para<br>sucção, retardo na detecção nos valores de umidade e<br>sucção                      |
|      | 6A3 | 1  | 2 e 3                        | Nível de umidade incompatível com o valor medido para<br>sucção na sonda 2 e falha de armazenador de dados de                                |
|      | 6A4 | 1,2 e 3                                  | -                            | -  |
|      | 6A5 | 1  | 2 e 3                        | Falha no armazenamento de umidade da sonda 2 e retardo<br>da deteccão de valores de umidade e succão   |
|      | 6A6 | 1  | 2 e 3                        | Valores sucção e umidade incompatíveis   |
|      | 7A1 | 1  | 2 e 3                        | Estagnação dos valores de umidade na sonda 3 e nível de<br>umidade abaixo do esperado na sonda 2   |
| 7A   | 7A2 | 1  | 2 e 3                        |  |
|      | 7A3 | -  | 1, 2 e 3                     | Valores sucção e umidade com grandes retardos de<br>resposta   |

Tabela 14. Pares de sondas utilizadas no ajuste das curvas de retenção de água no solo.

1-Refere-se aos pares de sondas de umidade volumétrica e sucção utilizadas nos ensaios de saturação das colunas com água deionizada de acordo ao nível de instalação (Par de Sonda 1 – Nível 1; Par de Sonda 2 – Nível 2; Par de Sonda 3 – Nível 3).

De acordo com a Tabela 14, percebe-se que foi necessário o descarte de vários pares de sondas porque nestes casos, os dispositivos de medição (umidade volumétrica e/ou sucção) falharam ou apresentaram leituras incompatíveis entre si, havendo objeções no uso dos valores aferidos. Além da incompatibilidade nas leituras dos valores de umidade e sucção (ex: sonda 2 do CP 3A1 - Figura 102a e sonda 2 do CP 3A3- Figura 103), alguns pares de sondas exibiram retardo na mensuração dos valores (ex: sonda 1 do CP 3A3 - Figura 103a e Figura 103b). Outros problemas também foram identificados, tais como: estagnação nos valores de sucção (sonda 3

do CP 4A1-Figura 104b); problemas de vazamento no CP 4A2 explicando a ausência de gráficos no APÊNDICE C; falhas nos dispositivos de armazenagem de dados, entre outros motivos explicitados na Tabela 14. Estes fenômenos podem ser justificados pelo: mau posicionamento dos sensores no momento da instalação; infiltração irregular da água ao longo do permeâmetro ou devido ao fluxo por caminhos preferenciais que impediram o contato adequado da água com os sensores.

Contudo, a maioria das sondas instaladas no primeiro nível (sondas 1) puderam ser utilizadas para estimar as curvas de retenção durante o processo de infiltração da água deionizada (fase de saturação da coluna). Isto porque estas sondas foram instaladas no permeâmetro logo abaixo dos primeiros centímetros de solo, favorecendo a detecção rápida da frente de umedecimento. Na maioria dos gráficos do APÊNDICE C, vê-se que as sondas instaladas no terceiro nível (sonda 3) não funcionaram adequadamente, porque até o momento de saída da água na base dos permeâmetros é provável que não houve saturação do solo no entorno dos sensores. Isto provavelmente aconteceu porque houve percolação rápida da água deionizada devido à característica arenosa dos solos.

Apesar do fluxo preferencial ou do mau funcionamento de algumas sondas, as curvas de retenção de água no estado transiente (ramo úmido) puderam ser determinadas para todos os solos, conforme exposto na Figura 74.



Figura 74. Curva de retenção de água nos solos do estudo (ramo de umedecimento).

As curvas de retenção de água no solo (ramo de umedecimento) obtidas no estado transiente também foram ajustadas pelas metodologias de Fredlund e Xing (1994) e van Genuchten (1980), conforme parâmetros exibidos na Tabela 15.

| Parâmetros de Fredlund e Xing. (1994) |                |                            |      |                 |             |      |     | Parâmetros de van Genuchten (1980) |               |      |                 |                 |      |
|---------------------------------------|----------------|----------------------------|------|-----------------|-------------|------|-----|------------------------------------|---------------|------|-----------------|-----------------|------|
| Solo                                  | a <sub>f</sub> | m <sub>f</sub><br>(ajuste) | Nf   | θs<br>(cm³/cm³) | Ψr<br>(kPa) | R²   | C   |                                    | m<br>(ajuste) | n    | θs<br>(cm³/cm³) | θr<br>(cm³/cm³) | R²   |
| 1A                                    | 19,60          | 1,20                       | 2,70 | 0,32            | 1200        | 0,99 | 0,0 | )4                                 | 0,43          | 1,77 | 0,32            | 0,01            | 0,98 |
| ЗA                                    | 22,00          | 2,30                       | 0,70 | 0,41            | 2000        | 0,98 | 0,1 | 5                                  | 0,33          | 1,50 | 0,41            | 0,01            | 0,97 |
| 4A                                    | 32,90          | 2,90                       | 1,03 | 0,44            | 6000        | 0,87 | 0,0 | )7                                 | 0,45          | 1,87 | 0,44            | 0,01            | 0,90 |
| 4B                                    | 17,37          | 1,90                       | 0,93 | 0,43            | 10000       | 0,98 | 0,1 | 4                                  | 0,31          | 1,54 | 0,43            | 0,01            | 0,98 |
| 6A                                    | 67,70          | 2,3                        | 0,77 | 0,37            | 3000        | 0,99 | 0,0 | )5                                 | 0,34          | 1,54 | 0,37            | 0,01            | 0,98 |
| 7A                                    | 27,96          | 1,55                       | 2,34 | 0,38            | 3000        | 0,98 | 0,0 | )4                                 | 0,45          | 1,88 | 0,38            | 0,01            | 0,99 |

Tabela 15. Parâmetros de ajuste das curvas de retenção de água no solo (ramo de umedecimento).

De acordo com a Figura 74 e com a Tabela 15 é possível observar que as curvas no ramo de umedecimento obtidas pelo ajuste de Fredlund e Xing (1994) apresentam valores de entrada de ar entre 17- 68kPa, superiores aos valores obtidos no ramo de secagem. Com isso, objetivando comparar as duas metodologias utilizadas na elaboração das curvas de retenção foram plotados na Figura 75 os dados experimentais do processo de umedecimento no regime transiente (Figura 74) e as curvas ajustadas de drenagem obtidas pelo método de vaporização (Figura 71).



Figura 75. Curva de retenção de água nos solos do estudo (ramo de umedecimento e ramo de drenagem).

Nota-se na Figura 75 que não houve correspondência entre as trajetórias de umedecimento e drenagem, pois os pontos experimentais do processo de umedecimento aparecem à direita das curvas de drenagem, o que não condiz com os resultados clássicos.

O fenômeno pode ser justificado pelas diferentes metodologias utilizadas, pois o preenchimento dos poros durante o fluxo no regime transiente (ramo de umedecimento) leva a uma relação umidade volumétrica *versus* sucção ( $\theta \times \psi$ ) diferente daquela obtida nos ensaios de bancada com condições controladas. Além disso, quando o solo encontrava-se perto da saturação, a sonda de potencial (Modelo MPS-6, DECAGON DEVICES, EUA, Pullman-Washington) apresentou valores em torno de 10 a 15 kPa, próximo à detecção mínima de fábrica (9kPa). Portanto, concluise que as estratégias metodológicas e a variabilidade nas condições de contorno dos experimentos afetaram às expectativas dos resultados clássicos.

### 5.2 Percolação de óleo bruto

Os ensaios de coluna nos solos da área 1B avaliaram visualmente a profundidade de penetração do óleo bruto (O). São apresentados na Figura 76 a distribuição do óleo bruto em profundidade e a sua respectiva penetração. A Figura 76a e Figura 76b exibem os corpos de prova CP 1B1 e 1B2, respectivamente, os quais foram desmontados com cerca de oito dias após início da percolação de óleo. Estes apresentaram 9 e 17 cm de penetração do óleo bruto, respectivamente. O CP 1B3, Figura 76c, apresentou profundidade de percolação de cerca de 5 cm de óleo no período de 1 ano de ensaio.

Apesar da tentativa manual de separação entre a fase óleo e a fase água, etapa anterior ao enchimento do reservatório com o fluido O, percebeu-se que nos ensaios 1B1 e 1B2 não houve separação total entre as fases, provocando, dessa forma, o avanço da fase água nos corpos de prova. No ensaio do CP 1B3, foi percolado apenas a fase óleo, assim acredita-se que a discrepância entre as profundidades de penetração, e consequentemente entre os períodos de ensaio em cada coluna seja decorrente da presença da fase aquosa, mesmo que em pequenas quantidades.



Figura 76. Profundidade alcançada na percolação de óleo bruto em solo arenoso -1B.

A realização parcial dos ensaios de coluna com óleo bruto serviu para demonstrar que num possível acidente nos dutos de condução de petróleo, a fase óleo será retida majoritariamente na superfície, enquanto a fase água avançará para camadas mais profundas. Isto demonstra que, em termos de transporte de solutos, a preocupação deve estar voltada primordialmente para a infiltração da água de produção no solo, pois a percolação do óleo será muito menor que a percolação da fase aquosa.

### 5.3 Percolação com água de produção e efluente tratado

## 5.3.1 Coeficiente de permeabilidade em solos arenosos percolados por água de produção e efluente tratado

Após saturação prévia dos corpos de prova com água deionizada, os coeficientes de permeabilidade do solo saturado (k<sub>sat</sub>) foram calculados durante os ensaios de coluna com percolação de AP e ET. Da Figura 77 até a Figura 80 são apresentados os gráficos de permeabilidade. Da Figura 81 até a Figura 88 são apresentadas as superfícies dos solos após a realização dos referidos ensaios.



Figura 77. Coeficiente de permeabilidade: (a) Área 1A- fluido AP-OP; (b) Área 3A- fluido AP-S.



Figura 78. Coeficiente de permeabilidade: (a) Área 4A- fluido AP-E; (b) Área 4B- fluido AP-E.



Figura 79. Coeficiente de permeabilidade: (a) Área 6A- fluido AP-FZB; (b) Área 6A- fluido ET- FZB.



Figura 80. Coeficiente de permeabilidade da Área 7A- fluido AP-ARIP.



Figura 81. Superfície do solo da área 1A após percolação com AP-OP.



Figura 82. Superfície do solo da área 3A após percolação com AP-S.



Figura 83. Superfície do solo da área 4A após percolação com AP-E.



Figura 84. Superfície do solo da área 4B após percolação com AP-E.



Figura 85. Água de produção proveniente da Fazenda Belém naturalmente separada da fase óleo devido à diferença de densidade.



Figura 86. Superfície do solo da área 6A após percolação com AP-FZB.



Figura 87. Superfície do solo da área 6A após percolação com ET-FZB.



Figura 88. Superfície do solo da área 7A após percolação com AP-ARIP.

Observa-se na Figura 77a uma pequena redução do coeficiente de permeabilidade do corpo de prova 1A2, enquanto a permeabilidade do CP 1A3 manteve-se constante ao longo de todo o ensaio. Na Figura 77b percebe-se que a permeabilidade dos solos da área 3A (3A1, 3A2 e 3A3) foi constante. Na Figura 78a e Figura 78b, os ensaios da área 4A (4A1, 4A2 e 4A3) e 4B (4B1, 4B2 e 4B3) exibiram um decréscimo do coeficiente de permeabilidade com avanço da percolação do fluido AP-E. Isto pode ter ocorrido devido à penetração de partículas visíveis de óleo nas camadas superficiais do solo (Figura 83 e Figura 84). Esse fenômeno não foi verificado para os ensaios das áreas 3A, 6A (6A4 - 6A6), 7A, onde também percolaram água de produção.

A Figura 79 mostra o coeficiente de permeabilidade da área 6 onde percolaram, para um mesmo solo, fluidos diferentes (AP-FZB e ET-FZB). Na Figura 79a percebese um aumento discreto da permeabilidade durante os ensaios de percolação com AP-FZB (6A1, 6A2, 6A3). Na Figura 79b, apesar do aumento da permeabilidade para os ensaios dos CPs 6A4 e 6A5, houve uma discreta redução da permeabilidade para o CP 6A6.

Vale ressaltar que, para a execução dos ensaios de coluna com o fluido AP-FZB nos solos da área 6A, houve separação natural da água e do óleo. Portanto, o óleo sobre a superfície da lâmina da água de produção dificultou a realização das leituras manuais para manutenção da carga hidráulica. A Figura 85 ilustra o fenômeno ocorrido. Por isso, o óleo bruto sobrenadante foi, em parte, removido durante a execução dos ensaios. A Figura 86 mostra, como exemplo, as borras de óleo na superfície das amostras indeformadas dos solos da área 6A1 e 6A2, justificadas pelo rebaixamento da carga hidráulica após a finalização do ensaio, diferindo-se dos ensaios de percolação da área 4A e 4B. A Figura 87 mostra como exemplo a superfície dos solos dos CPs 6A5 e 6A6 após percolação de efluente tratado (ET-FZB), fluido visivelmente desprovido da fase óleo.

A Figura 80 exibe o aumento do coeficiente de permeabilidade para todos os CPs da área 7A percolados pelo fluido coletado próximo à área do Aterro de Resíduos Industriais Perigosos (AP-ARIP). O aspecto da superfície dos solos 7A percolados por AP- ARIP encontra-se ilustrado na Figura 88, onde também não houve presença significativa da presença de borra de óleo. A ausência de partículas visíveis de óleo nos fluidos da AP-FZB, ET-FZB e AP-ARIP, justifica a pequena variação do coeficiente de permeabilidade saturado (ordem de 10<sup>-3</sup>) nos solos das áreas 6A e 7A durante os ensaios de coluna. Contudo, a redução da permeabilidade nos ensaios de coluna dos solos 1A, 4A, 4B foi creditada à deposição de uma fina camada de óleo na superfície do solo e a presença de bolhas de óleo e/ou óleo emulsionado nos vazios do solo comprometendo, dessa forma, o fluxo dos líquidos percolantes. A Tabela 16 apresenta um resumo prévio da caracterização dos ensaios de percolação de acordo aos tipos de fluidos e solos, e levando em consideração a média dos coeficientes de permeabilidade saturado ( $\bar{k}_{sat}$ ) para cada área de estudo.

| Solo | СР                | Fluido  | Condutividade<br>elétrica (mS/cm) | Classificação do solo (ABNT)  | $\overline{k}_{sat}$ (cm/s) |
|------|-------------------|---------|-----------------------------------|---|-----------------------------|
| 1A   | 1A2<br>1A3        | AP-OP   | 2,16                              | Areia argilosa com vestígios de silte e de<br>pedregulho                              | 2,08 x 10 <sup>-4</sup>     |
| ЗА   | 3A1<br>3A2<br>3A3 | AP-S    | 1,77                              | Areia argilo-siltosa com vestígios de pedregulho                                      | 1,75 x 10 <sup>-3</sup>     |
| 4A   | 4A1<br>4A2<br>4A3 | AP-E    | 1,07                              | Areia siltosa com vestígios de argila e de<br>pedregulho                              | 5,55 x 10 <sup>-4</sup>     |
| 4B   | 4B1<br>4B2<br>4B3 | AP-E    | 0,69                              | Areia com pouca argila e com pouco silte e com<br>vestígios de argila e de pedregulho | 3,55 x 10 <sup>-5</sup>     |
| 6A   | 6A1<br>6A2<br>6A3 | AP-FZB  | 3,34                              | Areia com pouco silte e com vestígios de argila                                       | 5,21 x 10 <sup>-3</sup>     |
| 6A   | 6A4<br>6A5<br>6A6 | ET-FZB  | 8,22                              | Areia com pouco silte e com vestígios de argila                                       | 1,50 x 10 <sup>-3</sup>     |
| 7A   | 7A1<br>7A2<br>7A3 | AP-ARIP | 4,62                              | Areia com pouca argila e com vestígios de silte                                       | 5,83 x 10 <sup>-3</sup>     |

Tabela 16. Caracterização dos ensaios de percolação em colunas com água de produção e efluente tratado.

Analisando na Tabela 16 apenas os solos percolados com águas de produção (cores em escala), nota-se que, para o estudo desenvolvido, os fluidos com maior presença de óleo emulsionado (AP-OP; AP-E) apresentam menor condutividade elétrica (menor concentração de eletrólitos) e menor coeficiente de permeabilidade no solo, deste modo, k<sub>sat 4B</sub>< k<sub>sat 1A</sub>< k<sub>sat 4A</sub>< k<sub>sat 6A</sub>< k<sub>sat 7A</sub>.

Os resultados dos ensaios de percolação de AP-S na área 3A distanciaram-se do padrão observado para os outros ensaios. Isto, provavelmente, está relacionado aos tipos de íons presentes nos fluidos, pois a salmoura da AP-S foi produzida com cloreto de sódio (NaCI) diferentemente das outras águas do estudo, as quais possuem em sua composição traços de íons metálicos como de cálcio, magnésio, ferro, zinco, cádmio, entre outros. Como o íon Na<sup>+</sup> apresenta maior grau de hidratação em comparação com íons K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Mg <sup>2+</sup>, Ca <sup>2+</sup>, Fe <sup>2+</sup> e preferência nas reações de troca catiônicas, este fato pode ter alterado o comportamento do arranjo estrutural das partículas finas dos solos 3A quando percolado por AP-S.

Para Neto (2007) a adsorção de íons no solo pode causar a floculação ou dispersão dos argilominerais, sendo que o nível de concentração dos íons é o responsável pela variação da espessura da camada dupla. O solo 3A em comparação com os outros possuiu maior teor de finos como visto na Tabela 5. Assim, apesar da concentração eletrolítica não ter sido elevada, o tipo de íon e as reações seletivas de troca catiônicas podem ter causado a contração das espessura da camada dupla com consequente aumento da permeabilidade. Diante disso, o experimento no solo 3A com água de produção sintética (AP-S) não foi similar ou compatível aos experimentos utilizando águas de produção de campos de petróleo, apresentando valor médio de 1,75 x10<sup>-3</sup> cm/s.

O coeficiente de permeabilidade da área 6A, percolada pelo fluido ET-FZB, também não foi avaliado em conjunto como as águas de produção, pois se trata de um líquido com teores de compostos orgânicos e inorgânicos diferenciados. Além disso, apesar do ET-FZB apresentar altos valores de CE, não se pode afirmar quais os tipos de íons presentes na solução. Com isso, os elevados valores de CE em efluentes tratados, devem-se provavelmente aos tipos de tratamentos químicos que as águas de produção são submetidas. Contudo, apesar da comparação dos coeficientes de permeabilidade da AP e do ET não parecer plausível, nota-se que, em termos de ordem de grandeza, estes valores foram similares quando houve aumento da concentração eletrolítica.

# 5.3.2 Parâmetros de transporte ( $R_{dglobal}$ , $\alpha_{Lglobal}$ , $D_{hglobal}$ ) em ensaios de percolação em colunas saturadas

Para representar os solos de cada área, os parâmetros de transporte foram denominados de parâmetros globais, assim a solução incremental de Ogata e Banks [Equação (35)] foi ajustada aos dados experimentais gerados nos ensaios de coluna, de forma a obter os coeficientes globais de transportes (R<sub>dglobal</sub>, α<sub>Lglobal</sub>, D<sub>hglobal</sub>), sendo estes refinados pelo Método dos Mínimos Quadrados (MMQ) de maneira a gerar os maiores R<sup>2</sup>. Os parâmetros globais de transporte refletem, sob condição de saturação, a movimentação de HTP nos solos do estudo.

### 5.3.2.1 Coeficiente de retardo individual (Rd) e coeficiente de retardo global (Rdglobal)

Os coeficientes de retardo globais (R<sub>dglobal</sub>) foram adotados com base nos coeficientes de retardo experimentais (R<sub>d</sub>), sendo estes obtidos individualmente pelo método gráfico (semelhante à Figura 15).

A Figura 89 exibe, para todos os solos, as curvas de chegada experimentais obtidas mediante os ensaio de percolação em coluna. O eixo das abscissas está representado pelo volume de poros (Vp) e o eixo das ordenadas está representado pela concentração relativa (C/C<sub>0</sub>) de HTP que, por correlação, expressa a condutividade elétrica (CE) medida durante a coleta de efluente nos ensaios de coluna.



Figura 89. Curvas de chegada experimentais (C/C<sub>0</sub> x volume de poros) dos solos de estudo e fluidos percolados: (a) Solo 1A: AP-OP; (b) Solo 3A: AP-S; (c) Solo 4A: AP-E; (d) Solo 4B: AP-E; (e) Solo 6A: AP-FZB; (f) Solo 6A: ET-FZB; (g) Solo 7A: AP-ARIP.

A Figura 89a e Figura 89b mostram que os coeficientes experimentais de retardo (R<sub>d</sub>) dos solos da área 1A e 3A foram próximos de 1, enquanto que os coeficientes de retardo globais (R<sub>dglobal</sub>) adotados foram 1,15 e 1,07, respectivamente.

A Figura 89c e Figura 89d exibem R<sub>d</sub> experimentais próximos ou maiores que 1, sendo que os coeficientes de retardo globais para os solos 4A e 4B foram 1,50 e 1,60. As curvas dos CPs 4B1 (Figura 89d) 6A1, 6A2 e 6A3 (Figura 89e), 6A4 e 6A5 (Figura 89f) e 7A2, 7A3 (Figura 89g), apresentaram graficamente R<sub>d</sub> menor que 1. O deslocamento das curvas para a esquerda pode ser justificado pela superestimativa do volume de poros, uma vez que a adoção de uma espessura fixa para a resina contida no espaço anelar dos permeâmetros pode ter conduzido ao erro na determinação dos índices físicos das amostras indeformadas coletadas no RN e CE. Outra hipótese, seria a existência de zonas de estagnação de fluxo, onde não houve participação efetiva dos fluidos nos ensaios de percolação, provocando superestimativa do volume de poros.

Contudo, devido as hipóteses apresentadas acima e levando em consideração os dados experimentais observa-se que os coeficientes de retardo (R<sub>dglobal</sub>) inseridos na Equação (35) e ajustados pelo MMQ foram iguais ou superiores a 1,0. Tal comportamento revelou a baixa capacidade de interação solo/soluto, resultados condizentes com a natureza arenosa dos solos.

Foi perceptível que os solos da área 4 apresentaram valores de retardo superiores aos valores obtidos em outros solos. Entretanto, devido à natureza do solo, com possibilidade de baixas trocas catiônicas, não eram esperados processos sorcivos que viessem a atenuar a migração do contaminante e reduzir, por consequência, a dispersão da frente de contaminação. Diante disso, a penetração de partículas de óleo no interior da matriz porosa pode ter ocasionado a redução da porosidade, deslocando a curva para a direita.

## 5.3.2.2 <u>Coeficiente de dispersão hidrodinâmica (Dh) e coeficiente de dispersão</u> <u>hidrodinâmica global (Dhglobal)</u>

O coeficiente de dispersão global (D<sub>hglobal</sub>) foi calculado como sendo a média dos coeficientes individuais de dispersão (D<sub>h</sub>), sendo o D<sub>h</sub> calculado conforme item 4.4.2.
## 5.3.2.3 <u>Dispersividade longitudinal (α<sub>Linclinação</sub>) e dispersividade longitudinal global</u> (α<sub>Lglobal</sub>)

As dispersividades globais ( $\alpha_{Lglobal}$ ) de cada solo basearam-se preliminarmente na média das dispersividades longitudinais ( $\alpha_{Linclinação}$ ), sendo estas calculadas pela inclinação do segmento reto das curvas experimentais de chegada, conforme Equação (36). De posse do  $\alpha_{Linclinação}$ , os valores de  $\alpha_{Lglobal}$  foram refinados manualmente gerando, desse modo, curvas de chegada da solução analítica incremental [Equação (35)] com melhores ajustes aos dados experimentais e com os maiores R<sup>2</sup>. Da Figura 90 até a Figura 96 são exibidas as curvas de chegada do HTP e os parâmetros de transportes.



Figura 90. Curvas de chegada e parâmetros de transporte do solo 1A quando submetidos à percolação com AP-OP.



Figura 91. Curvas de chegada e parâmetros de transporte do solo 3A quando submetidos à percolação com AP-S.



Figura 92. Curvas de chegada e parâmetros de transporte do solo 4A quando submetidos à percolação com AP-E.



Figura 93. Curvas de chegada e parâmetros de transporte do solo 4B quando submetidos à percolação com AP-E.



Figura 94. Curvas de chegada e parâmetros de transporte do solo 6A quando submetidos à percolação com AP-FZB.



Figura 95. Curvas de chegada e parâmetros de transporte do solo 6A quando submetidos à percolação com ET-FZB.



Figura 96. Curvas de chegada e parâmetros de transporte do solo 7A quando submetidos à percolação com AP-ARIP.

No que se refere à dispersividade longitudinal, percebe-se que os valores de α<sub>Linclinação</sub> nos solos 3A, 4A, 6A e 7A encontram-se próximos aos valores de α<sub>Lglobal</sub>. Porém, esta similaridade não foi evidenciada para as dispersividades longitudinais nos solos 1A e 4B, Figura 90 e Figura 93, respectivamente.

Nota-se nos ensaios do solo 3A (Figura 91), 6A (Figura 94 e Figura 95) e 7A (Figura 96) que o tempo de percolação para a concentração relativa (C/C<sub>0</sub>) aproximarse de 1,0 está em torno de 2 a 6 horas, diferentemente dos ensaios de percolação nos solos 1A, 4A e 4B, os quais exibem tempos longos de movimentação dos solutos. Na área 1A (Figura 90), o CP 1A2 levou cerca de 42 horas para finalização do ensaio. Na área 4A (Figura 95), os CPs 4A1 e 4A3 exibiram aproximadamente duração total de ensaio de 33 horas e o CP 4A2 levou cerca de 43 horas. Para os ensaios de percolação dos solos 4B (Figura 93), os CPs 4B2 e 4B3 exibiram tempos de percolação de 200 horas para concentrações relativas (C/C<sub>0</sub>) acima de 0,80. O ensaio do CP 4B1 foi finalizado após 340 horas com C/C<sub>0</sub> igual a 0,85.

Os períodos relativamente longos de ensaios de percolação (1A, 4A e 4B) devem-se, provavelmente, à dificuldade dos solutos dissolvidos na fase água percolar os primeiros centímetros do solo, pois parte dos espaços vazios da matriz porosa foram ocupados por partículas de óleo, conforme visto na Figura 81, Figura 83 e Figura 84. Para a maioria dos referidos ensaios não foi possível obter concentrações relativas (C/C<sub>0</sub>) próximo a 1,0; pois a quantidade de equipamentos disponíveis (torres metálicas e acessórios da coluna de percolação) foi limitada, e tempos excessivos dos ensaios de coluna dificultariam o avanço da pesquisa.

#### 5.4 Mecanismos atuantes na migração dos solutos em ensaios de coluna

Para auxiliar na análise dos mecanismos envolvidos na movimentação de HTP foi calculado o número de Peclet de cada conjunto de solo. Para isto, foram utilizadas a Equação (26) e a Equação (27) sendo adotado como valor de referência a média dos resultados. A Tabela 17 apresenta um resumo dos mecanismos envolvidos.

| Solo | Fluido  | $\overline{oldsymbol{v}}_{xensaio}$ (cm/s) <sup>1</sup> | $lpha_{Lglobal}$ (cm) | τ(-) | D <sub>0</sub> (cm <sup>2</sup> /s) | D <sub>h</sub> (cm <sup>2</sup> /s) <sup>2</sup> | d50  | L (cm) | $Pe_C$ | Pe∟   | Mecanismos de<br>transporte <sup>3</sup> |
|------|---------|---|-----------------------|------|-------------------------------------|--|------|--------|--------|-------|--|
| 1A   | AP-O    | 6,56 x10 <sup>-4</sup>                                  | 19,0                  | 0,69 | 7,00 x10 <sup>-6</sup>              | 1,27 x10 <sup>-2</sup>                           | 0,02 | 36,50  | 1,88   | 1,87  | DP                                       |
| ЗA   | AP-S    | 4,84 x10 <sup>-3</sup>                                  | 1,0                   | 0,75 | 7,00 x10 <sup>-6</sup>              | 5,10 x10 <sup>-3</sup>                           | 0,02 | 36,50  | 34,67  | 12,45 | AD                                       |
| 4A   | AP-ET   | 2,05 x10 <sup>-3</sup>                                  | 12,0                  | 0,75 | 7,00 x10 <sup>-6</sup>              | 2,49 x10 <sup>-2</sup>                           | 0,02 | 36,33  | 3,00   | 4,38  | DP                                       |
| 4B   | AP-ET   | 5,81 x10⁻⁵  | 22,0                  | 0,73 | 7,00 x10 <sup>-6</sup>              | 1,52 x10 <sup>-3</sup>                           | 0,02 | 34,83  | 1,33   | 0,16  | DP                                       |
| 6A   | AP-FZB  | 1,62 x10 <sup>-2</sup>                                  | 4,0                   | 0,73 | 7,00 x10 <sup>-6</sup>              | 6,51 x10 <sup>-2</sup>                           | 0,03 | 36,00  | 8,97   | 69,43 | AD                                       |
| 6A   | ET-FZB  | 6,88 x10 <sup>-3</sup>                                  | 3,2                   | 0,72 | 7,00 x10 <sup>-6</sup>              | 2,23 x10 <sup>-2</sup>                           | 0,03 | 35,33  | 10,92  | 29,49 | AD                                       |
| 7A / | AP-ARIP | 1,78 x10 <sup>-2</sup>                                  | 3,0                   | 0,27 | 7,00 x10 <sup>-6</sup>              | 5,36 x10 <sup>-2</sup>                           | 0,03 | 35,17  | 11,67  | 76,29 | AD                                       |

| Tabela 17. Tabela resumo de número de Peclet (Pec) vers | sus o mecanismo de transpor | te |
|---|-----------------------------|----|
|---|-----------------------------|----|

1- Velocidade obtida na Tabela 18. 2- Coeficiente de dispersão obtido na Tabela 18. 3- Tipos de transporte considerando o número de Peclet ( $Pe_L$ ): DF – Difusivo ( $0 < Pe_L < 0,02$ ); DP – dispersivo ( $0,02 < Pe_L < 10$ ). Sendo que ( $0,02 < Pe_L < 6$ ) a difusão e a dispersão estão na mesma ordem (CARBAJAL SALINAS, 2017); AD – Advectivo ( $Pe_L >>10$ ) atua a advecção, sendo a dispersão um mecanismo de controle.

Com base na Tabela 17, a Figura 97 ilustra em ordem crescente o número de Peclet e o tipo de transporte de HTP de acordo ao solo de estudo e fluido percolante.

| DIFUSIVO<br>Pe∟ <0,02 | DISI | PERSIVO= D<br>0,02< Pe∟ <6 | IFUSIVO | DISPERSIVC<br>Pe⊾ >10 | )      | ADVECTIVO<br>Pe⊾>> 10 |         |
|-----------------------|------|----------------------------|---------|-----------------------|--------|-----------------------|---------|
| Solo 4                | 4B   | 1A                         | 4A      | 3A                    | 6A     | 6A                    | 7A      |
| Fluido /              | AP-E | AP-OP                      | AP-E    | AP-S                  | ET-FZB | AP-FZB                | AP-ARIP |

Figura 97. Tipos de transporte de HTP nos solos do estudo.

Pela análise da Tabela 17 e Figura 97, o transporte de solutos em todos os solos foi regido pelo mecanismo advectivo/dispersivo. Godoy (2013) cita que o formato da curva de chegada indica o mecanismo de transporte atuante no meio. Assim, quanto maior a inclinação das curvas de chegada, fenômeno similar as curvas dos ensaios 3A, 6A e 7A, mais rápido é o transporte dos solutos, indicando mecanismos advectivos (AD). Quando as curvas são mais horizontalizadas, menos inclinadas, como as que acontecem para a movimentação de HTP nos solos 1A, 4A e 4B, diz-se que se trata de um meio com alta dispersividade dos solutos, indicativo de fenômenos dispersivos (DP). Diante disso, a movimentação de HTP sob condição de saturação do todos os solos estudo é caracterizada por mecanismos para advectivos/dispersivos.

A Tabela 18 apresenta a caracterização e um resumo dos parâmetros de transporte de HTP obtidos com a percolação de fluidos da indústria do petróleo nos solos do estudo.

| Parâmetros do Solo                                       | 1A                     | ЗA                     | 4A                     | 4B                     | 6A1 a 6A3              | 6A4 a 6A6              | 7A                     |
|--|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Argila %   | 10                     | 17                     | 4                      | 6                      | 4                      | 4                      | 6                      |
| Silte %  | 3                      | 7                      | 7                      | 6                      | 6                      | 6                      | 3                      |
| Areia% <sup>1</sup>                                      | 86                     | 74                     | 88                     | 87                     | 90                     | 90                     | 91                     |
| Pedregulho (%)   | 1                      | 2                      | 1                      | 1                      | 0                      | 0                      | 0                      |
| Classificação SUCS                                       | SM                     | SM                     | SP-SM                  | SM                     | SP-SM                  | SP-SM                  | SP-SM                  |
| MO %   | 1,74                   | 2,10                   | 0,59                   | 0,84                   | 1,33                   | 1,33                   | 0,83                   |
| Fluido percolado   | AP-OP                  | AP-S                   | AP-E                   | AP-E                   | AP-FZB                 | ET-FZB                 | AP-ARIP                |
| CE do fluido (mS/cm)                                     | 2,16                   | 1,77                   | 1,07                   | 0,69                   | 3,34                   | 8,22                   | 4,62                   |
| C <sub>0</sub> -HTP (mg/L)                               | 1,28                   | 28                     | 85,2                   | 154                    | 1,92                   | 3,65                   | 4,79                   |
| R <sub>dglobal</sub> (-)                                 | 1,15                   | 1,07                   | 1,60                   | 1,50                   | 1,00                   | 1,20                   | 1,00                   |
| $\overline{\pmb{D}}_{hglobal}$ (cm²/s) <sup>2</sup>      | 9,7 x10 <sup>-3</sup>  | 7,51 x10 <sup>-3</sup> | 3,74 x10 <sup>-2</sup> | 3,43x10 <sup>-3</sup>  | 4,05x10 <sup>-2</sup>  | 2,33x10 <sup>-2</sup>  | 3,90 x10 <sup>-2</sup> |
| $\overline{\pmb{D}}_{h  vxm \acute{e} dia}$ (cm²/s) $^3$ | 1,27 x10 <sup>-2</sup> | 5,10 x10 <sup>-3</sup> | 2,49 x10 <sup>-2</sup> | 1,52 x10 <sup>-3</sup> | 6,51 x10 <sup>-2</sup> | 2,23 x10 <sup>-2</sup> | 5,36 x10 <sup>-2</sup> |
| $\alpha_{Lmodeloglobal}$ (cm)                            | 19,00                  | 1,00                   | 12,00                  | 22,00                  | 4,00                   | 3,20                   | 3,00                   |
| $\overline{\alpha}_{Linclinação}$                        | 9,07                   | 1,38                   | 10,78                  | 1,29                   | 4,62                   | 2,63                   | 2,39                   |
| n (-)  | 0,32                   | 0,4                    | 0,42                   | 0,43                   | 0,38                   | 0,36                   | 0,38                   |
| τ (-)  | 0,69                   | 0,75                   | 0,75                   | 0,76                   | 0,72                   | 0,73                   | 0,72                   |
| D <sub>0</sub> (cm²/s)                                   | 7x10 <sup>-6</sup>     |
| $\overline{k}_{sat}$ (cm/s)                              | 2,08 x10 <sup>-4</sup> | 1,75 x10 <sup>-3</sup> | 5,55 x10 <sup>-4</sup> | 3,55 x10⁻⁵             | 5,21 x10 <sup>-3</sup> | 1,50 x10 <sup>-3</sup> | 5,83 x10 <sup>-3</sup> |
| $ar{v}_{x\ inicial}$ (cm/s) $^4$                         | 6,23 x10 <sup>-4</sup> | 4,78 x10 <sup>-3</sup> | 3,77 x10 <sup>-3</sup> | 2,23 x10 <sup>-4</sup> | 1,12 x10 <sup>-2</sup> | 5,02 x10 <sup>-3</sup> | 1,15 x10 <sup>-2</sup> |
| $ar{v}_{xfinal}$ (cm/s) $^{5}$                           | 5,00 x10 <sup>-4</sup> | 5,43 x10 <sup>-3</sup> | 3,48 x10 <sup>-4</sup> | 1,21 x10 <sup>-5</sup> | 1,78 x10 <sup>-2</sup> | 7,60 x10 <sup>-3</sup> | 1,78 x10 <sup>-2</sup> |
| $\overline{oldsymbol{v}}_{xensaio}$ (cm/s) $^{6}$        | 6,56 x10 <sup>-4</sup> | 4,84 x10 <sup>-3</sup> | 2,05 x10 <sup>-3</sup> | 5,81 x10 <sup>-5</sup> | 1,62 x10 <sup>-2</sup> | 6,88 x10 <sup>-3</sup> | 1,78 x10 <sup>-2</sup> |
| R² global<br>[ajuste da Equação (35)]                    | 0,97                   | 0,96                   | 0,91                   | 0,91                   | 0,93                   | 0,91                   | 0,97                   |
| Tipo de mecanismo de transporte                          | DP                     | AD                     | DP                     | DP                     | AD                     | AD                     | AD                     |
| Temperatura (ºC)   | 26,00 ± 1              | 26,00 ± 1              | 26,00 ± 1              | 26,00 ± 1              | 26,00 ± 1              | 26,00 ± 1              | 26,00 ± 1              |

Tabela 18. Parâmetros de caracterização e de transporte de HTP dos solos do estudo.

1-Areia (%) – Inclui areia grossa, média e fina. 2-D<sub>h</sub> média da dispersão hidrodinâmica calculada com a velocidade inicial de cada ensaio de coluna da referida área; 3-D<sub>h</sub> média da dispersão hidrodinâmica calculada com a média da velocidade de percolação de cada ensaio de coluna da referida área; 4-Média das velocidade iniciais da triplicata da referida área; 5- Média das velocidades de percolação da triplicata da referida área; 6-Média das velocidades de percolação da triplicata da referida área.

Pela análise da Tabela 18, observa-se que:

- O teor de matéria orgânica ficou compreendido entre 0,59 2,10%;
- Os coeficientes de tortuosidade exibiram valores entre 0,69 e 0,72, condizentes com a natureza arenosa dos solos estudados, assim como a porosidade, entre 0,32 a 0,43;
- Os solos 1A, 3A, 4A e 4B apresentaram coeficiente de retardo de 1,07 1,6 e nos solos 6A e 7A o coeficiente de retardo foi de 1,00 –1,20;
- Excetuando o solo 3A, cuja percolação foi feita com água de produção sintética (AP-S) contendo somente NaCl, os solos 1A, 4A e 4B

apresentaram  $\alpha_{Lglobal}$  de 12 a 22 cm, enquanto que os solos 6A e 7A apresentaram  $\alpha_{Lglobal}$  de 3 a 4 cm;

- Para os solos 6A e 7A houve pequena variação da velocidade de percolação durante a execução dos ensaios de coluna, havendo redução de dez vezes na velocidade de percolação do líquido AP-E quando percolado nas amostras 4A e 4B, o que gerou, consequentemente, variações no coeficiente de permeabilidade (k<sub>sat</sub>);
- Analisando apenas os solos percolados com água de produção (AP), os valores de coeficiente de permeabilidade saturado (k<sub>sat</sub>) foram de 10<sup>-5</sup> a 10<sup>-4</sup> cm/s para as amostras 1A, 4A e 4B, e de 10<sup>-3</sup> cm/s para as amostras 6A e 7A, evidenciando, dessa forma, que a deposição de partículas de óleo na matriz porosa pode ter influenciado nos valores de permeabilidade dos solos;
- Os valores obtidos de D<sub>hglobal</sub> refletem a necessidade de estudos voltados ao comportamento da percolação de HTP, uma vez que às variações da velocidade e, consequentemente, variação da dispersividade longitudinal (α<sub>Loglobal</sub>) geraram valores de D<sub>hglobal</sub> similares.

Diante das observações expostas acima nota-se que a permeabilidade, assim como a velocidade média de ensaio e a dispersividade longitudinal foram influenciadas pelo tipo de líquido percolante, porém como para cada solo foi percolado um fluido diferente, percebe-se a limitação em analisar estatisticamente os efeitos ocasionados com a variação dos parâmetros do solo e dos líquidos. Assim, para comparar a dispersão de contaminantes em meios porosos é necessário entender que os coeficientes de dispersão podem apresentar magnitudes semelhantes, porém com efeitos diferentes do espalhamento da pluma de contaminação, sendo estes regidos por mecanismos distintos da migração de solutos.

### 6 CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho são:

- O aparato experimental construído com torre metálica e acessórios complementares atendeu satisfatoriamente à realização de ensaios de coluna em amostras indeformadas com grandes dimensões;
- O mecanismo de secagem das amostras indeformadas de solo por fluxo ascendente de ar quente e posterior saturação dos solos com água deionizada constituiu-se como alternativa viável para reduzir a influência da solubilização da resina nas amostras efluentes;
- A determinação das curvas de retenção de água no solo em regime transiente com sondas de potencial mátrico e umidade volumétrica colocadas em lados opostos da coluna apresentou limitação na mensuração dos valores provavelmente pela ocorrência de fluxo preferencial na coluna;
- De acordo com os ensaios de percolação de óleo bruto, a fase óleo avançou lentamente. Isto indica que num possível extravasamento de petróleo, a fase óleo ficará majoritariamente retida na superfície dos solo, sendo a infiltração da fase água (água de produção) a maior preocupação em acidentes de extravasamento de petróleo;
- Para os ensaios de coluna com fluidos da indústria do petróleo houve redução do coeficiente de permeabilidade nos solos das áreas 1A e 4 (4A e 4B). Isto pode ter ocorrido pela deposição de micropartículas de óleo nos vazios da matriz porosa. O aumento do coeficiente de permeabilidade nos solos das áreas 6A e 7A, pode ser creditado pela compressão da espessura da camada dupla decorrente da elevada concentração eletrolítica na solução afluente;
- Devido ao caráter arenoso dos solos, decorrente do baixo teor de finos, os valores de R<sub>d</sub> foram iguais ou próximos a 1, revelando a baixa capacidade de interação solo/soluto;
- Os ensaios das áreas 1A, 4A e 4B apresentaram valores maiores de coeficientes de dispersividade longitudinal, entre 19 e 22 cm; maiores períodos de ensaio e curvas de chegada com menores inclinações, quando comparadas às curvas de chegada das áreas 3A, 6A e 7A, as quais apresentaram valores de dispersividade entre 1 e 4 cm;

- Os resultados de D<sub>hglobal</sub> variaram entre 10<sup>-3</sup> e 10<sup>-2</sup> cm<sup>2</sup>/s, sendo função, basicamente, dos valores de velocidade de percolação e coeficiente de dispersividade. Assim, a dispersão hidrodinâmica foi influenciada pela parcela da dispersão mecânica, sendo o mecanismo de difusão desprezível para este estudo;
- O coeficiente de tortuosidade estimado pela Equação (24) apresentou valores entre 0,69 e 0,76 para todos os solos das áreas de estudo. Isto indica que a distância macroscópica representa, em média, cerca de 72% da distância microscópica, condizente com os valores encontrados na literatura para solos arenosos;
- Nos ensaios em que o mecanismo advectivo foi predominante, os valores de dispersivididade longitudinal (α<sub>Linclinação</sub>), inicialmente calculados mediante inclinação do segmento mais reto da curva C/C<sub>0</sub> versus tempo, foram similares aos valores de α<sub>Lmodeloglobal</sub>. Desse modo, a média de α<sub>Linclinação</sub> obtida pelas curvas de experimentais funcionou como ponto de partida para a determinação da dispersividade longitudinal representativa de cada área.
- As curvas de chegada experimentais obtidas pela migração de HTPs nas colunas de percolação e ajustadas com auxílio da equação incremental de Ogata e Banks (1961), Equação (35), apresentaram R<sup>2</sup> acima de 0,90.
- No que tange à determinação de compostos estipulados pela Resolução CONAMA Nº 420/2009, os líquidos utilizados no trabalho não apresentaram valores acima dos limites da normativa, daí a adoção do HTP (Hidrocarbonetos Totais de Petróleo) como traçador nos ensaios de coluna;
- A correlação entre HTP e condutividade elétrica foi satisfatória no que concerne à aquisição dos dados experimentais e construção da curva de chegada. Isso permitiu reduzir o tempo de ensaio, uma vez que os resultados das análises laboratoriais do efluente coletado seriam demasiadamente longos.
- Na ausência de diretrizes nacionais que orientem os valores aceitáveis de HTP para determinação da contaminação de águas subterrâneas, todos os fluidos (água de produção, água de produção sintética e efluente) segundo a Lista Holandesa apresentaram valores de HTP acima do limite de intervenção.

### 6.1 Sugestões para trabalhos futuros

De acordo com os resultados expostos recomenda-se, para trabalhos futuros:

- Continuidade dos experimentos realizados em colunas de percolação de grandes dimensões com instrumentalização de sensores de umidade e sucção semelhantes aos utilizados no trabalho para que todo o fluido presente no solo seja drenado por gravidade ou bombas de vácuo. Assim, pode-se construir as curvas de retenção de água no solo no ramo de drenagem, enquanto as sondas captam os valores de sucção e umidade volumétrica ao longo do tempo. Isto provavelmente permitirá observar fenômenos de histerese, principalmente em solos argilosos;
- Proximidade na instalação das sondas de umidade volumétrica e sucção instaladas pertencentes a um mesmo nível. Isto deverá garantir que ambas se exponham às mesmas variações do fluxo do liquido percolante em tempos iguais, evitando retardos na mensuração dos valores;
- A variação textural dos solos como forma de obter parâmetros de transportes na migração de HTP em áreas de exploração de petróleo, avaliando o comportamento dos solos frente a atenuação dos contaminantes, os mecanismos de transportes e a dispersividade do meio;
- Na ausência de normas regulamentadoras nacionais, as empresas gestoras meçam as concentrações iniciais dos compostos industriais que podem ser nocivos ao meio ambiente e à saúde humana. Caso as concentrações sejam inferiores às obtidas em normas internacionais, por exemplo, então aceite-se tal concentração como valor de referência nos planos de contingências *in situ*.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANGELIM, L. A. A; NESI, J. R; TORRES, H. H. F; MEDEIROS, V. C; SANTOS, C. A; JUNIOR, J. P.V; MENDES, V. A. Geologia e recursos minerais do Estado do Rio Grande do Norte. Recife: CPRM - Serviço Geológico do Brasil, 2007.119 p.

ALLEONI, L.R.F; CAMARGO, O.A. de. Modelos de dupla camada difusa de Gouy-Chapman e Stern aplicados a latossolos ácricos paulistas. Sci. Agric. (Piracicaba, Braz.), maio/ago, 1994.

ALMEIDA, V. A.; MACHADO, S. L. Desenvolvimento de aparato para a coleta de amostras indeformadas de grandes dimensões. COBRAMSEG 2016- XVIII Congresso Brasileiro de Mecânica dos Solos e Engenharia Geotécnica - O Futuro Sustentável do Brasil passa por Minas. Belo Horizonte, Minas Gerais. 2016.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6457: Amostras de solo-Preparação para ensaio de compactação e ensaios de caracterização, Rio de Janeiro, 2016. 8 p.

\_\_\_\_\_. NBR 6458: Grãos de pedregulho retidos na peneira de abertura 4,8 mm -Determinação da massa específica aparente e da absorção de água. Rio de Janeiro, 2016. 10 p.

\_\_\_\_\_. NBR 6459: Solo- Determinação do Limite de Liquidez, Rio de Janeiro, 2016. 5 p.

\_\_\_\_\_. NBR 6502: Rochas e Solos, Rio de Janeiro, 1995.18 p.

\_\_\_\_\_. NBR 7180: Solo-Determinação do limite de plasticidade, Rio de Janeiro, 2016. 3 p.

\_\_\_\_\_. NBR 7181: Solo-Análise Granulométrica, Rio de Janeiro, 2016. 12 p.

BARBOSA, M. C; JUCÁ, J. F. T; BATALHA, M. S; COELHO, C. R. B; SOUZA, M. M; MACIEL, F. J. Solos não saturados no contexto geotécnico. Capítulo 14: Transporte de contaminantes e fluxo de gases em solos não saturados. São Paulo, 2015. 763 p.

BEAR, J. & CHENG., A. Modeling Ground Water Flow and Contaminant Transport. Ed, Springer, New York, NY. USA. 2010. 834p.

BERKOWITZ, B., DROR, I. & YARON, B. Contaminant Geochemistry, Interactions and Transport in the Subsurface Environment. Ed, Springer, Berlin, Hedelberg. 2008. 411 p.

BRASIL, Ministério da Agricultura – Ministério do Interior. Levantamento exploratório
– Reconhecimento de solos do estado do Rio Grande do Norte. Convênio de
Mapeamento de Solos MA/DNPEA- SUDENE/DRN. Convênio
MA/CONTAP/USAID/BRASIL. Recife, 1971. 533p.

BRASIL, Ministério da Agricultura – Ministério do Interior. Levantamento exploratório
– Reconhecimento de solos do estado do Ceará. Convênio de Mapeamento de
Solos MA/DNPEA- SUDENE/DRN. Convênio MA/CONTAP/USAID/ETA. Recife,
1973. 301p.

BRINGHENTI, I. Mineralogia e gênese dos solos das serras litorâneas do norte catarinense. Dissertação de mestrado em ciência do solo. Santa Catarina, 2010. 110 p.

BROWN, G. O. Henry Darcy and the making of a law. Water Resources Research, VOL. 38, N°. 7, 1106, 10.1029/2001WR000727, 2002.12 p.

BUCKINGHAM, E. (1907). Studies on the movement of soil moisture. USDA Bureau of Soils, Bulletin 38. Washington, DC.

CARBAJAL SALINAS, E. J. Modelagem e Simulação de Ensaio Laboratoriais de Contaminação em Rejeitos em Condição não Saturada. Dissertação de Mestrado, Publicação G.DM-285/17, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2017. 109 p. CARDOSO, L. S. P. Desenvolvimento de um equipamento para o estudo do transporte de poluentes automotivos em solos não saturados. Dissertação de Mestrado Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2006.

CARDOSO, L. S. P. Estudo do transporte de poluentes imiscíveis em solos. Tese Doutorado. Escola Politécnica. Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2011.

CARVALHO, A. C. M. G. CAMPOS, I T. M. P. VARGAS JR, E. A. Difusão de solutos orgânicos e inorgânicos em meios não saturados: Aspectos teóricos e experimentais. 4º Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental, REGEO'99, 1999.

CARVALHO, J. C.; BARBOSA, M.C; MENDONÇA, R. M. G; FARIAS, W. M; CARDOSO, F. B. F. Solos não saturados no contexto geotécnico. Capítulo 3: Propriedades químicas, mineralógicas e estruturais de solos naturais e compactados. São Paulo, 2015. 763 p.

CARVALHO, P. C. A. P. Caracterização de água produzida na indústria de petróleo para fins de descarte e otimização do processo de separação óleo/água. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2011, 122 p.

CARVALHO, Z. S. Comportamento de barreiras minerais com solo compactado na faixa granulométrica ótima para contenção de líquidos orgânicos. Dissertação – Engenharia Ambiental e Urbana. Universidade Federal da Bahia. 2015, 127 p.

CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA n°420, de 28 de dezembro de 2009. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>. Acesso em: 20 julho de 2017.

CONCIANI, R. Estudo de Barreiras de solo compactado para retenção de contaminantes. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília. 2011. 138 p.

CORRÊA, J. Mineralogia e gênese de solos de encostas basálticas do estado de Santa Catarina. Dissertação de Mestrado em Manejo do Solo. Universidade do Estado de Santa Catarina. 2003. 136p. CORRÊA, M. M; LIMA, L. A; MARTINEZ, M. A; RIGITANO, R. L. O; SAMPAIO, S. C. Deslocamento miscível de sulfona de aldicarbe em colunas de solo. Campina Grande, PB. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.3, n.2, p.217-221, 1999.

DARCY, H., Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon, Dalmont, Paris, 1856.

DECAGON, 2016. Disponível em <http://www.decagon.com.br/solos/phcampo/ mps6/>. Acesso em 29 out. 2016.

DELGADO, J. M. P. Q. Longitudinal and transverse dispersion in porous media. Chemical Engineering Research and Design. 85(9), pp 1245 -1252. 2007.

DIÁRIO DO PRÉ-SAL. Prospecção e extração de petróleo e gás natural. Disponível em: https://diariodopresal.wordpress.com. Acesso em 02 jan. 2017.

DÍAZ-SÁNCHEZ, J. F. Modelagem multidimensional de transporte de contaminantes inorgânicos em solos tropicais lateríticos. Dissertação do Mestrado em Geotecnia. Universidade de Brasília, 2011, 184 p.

FEITOSA, F. A. C; FILHO, J. M; FEITOSA, E. C; DEMETRIO, J. G. A. Hidrogeologia: conceitos e aplicações. 3 Ed. CPRM. Rio de Janeiro, 2008. 812p.

FERNANDEZ, F; QUIGLEY R.W. Hydraulic conductivity of natural clays permeated with simple liquid hydrocarbons. Canadian Geotechnical Journal, v.22, p. 205-214, 1985.

FREDLUND, D. G.; XING, A. Equations for the soil-water characteristic curve. Canadian Geotechnical Journal: 31 (4), pp- 521-532. 1994

FREDLUND, D. G; RAHARDJO, H. Soil mechanics for unsaturated soil. 506 p. 1993.

FREEZE, R. A. & CHERRY, J.A. Groundwater. Pretice- Hall, Inc. NY, U.S.A. 1979. 604.p.

GABARDO, I. T. Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento

dispersivo no mar. Tese - Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2007. 250 p.

GELHAR, L. W; WELTY, C; REHFELDT, K. R. A critical review of data on field-scale dispersion in aquifers. Water Resources Reserarch, Vol. 28. N<sup>o</sup>, 7. PAGES 1955-1974, July 1992.

GODOY, V. A. Estudo dos mecanismos de transporte de sódio, fosfato e amônio em colunas indeformadas de material inconsolidado residual de arenitos da Formação Adamantina. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. 2013. 227 p.

GODOY, V. A; GARCÍA, G. F.N. Análise probabilística do transporte unidimensional de contaminantes em meio poroso saturado usando simulação de Monte Claro. Fórum Ambiental da Alta Paulista. Vol 9. Nº 2. 2013. pp- 360-377.

GONÇALVES, A. D. M. A; LIBARDI, P. L. Análise da determinação da condutividade hidráulica do solo pelo método do perfil instantâneo. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 37:1174-1184, 2013.

GOMES, A. P. P. Gestão ambiental da água produzida na indústria de petróleo: melhores práticas e experiências internacionais. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2014. 120 p.

GUERRERO, R. A. Estudo da eficácia de adições orgânicas na performance de barreiras minerais compactadas para contenção de hidrocarbonetos. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Bahia Salvador, 2017.

GUSTAFSON, J. B. Selection of Representative TPH Fractions Based on Fate and Transport Considerations. [S.I.]: Amherst Scientific Publishers, 1997. 112 p.

HILLEL, D. Introduction to Environmental Soil Physical. Elsevier Inc. 2003. 494 p.

HILLEL, D. Physical Principales and Processes. Soil and Water. Londres: Academic Press, 1971, Inc. p 29-77.

JÚNIOR, F. N. G; MARINHO, F. A. M; SOTO, M. A. A. Solos não saturados no contexto geotécnico. Capítulo 9: A curva de retenção de água de materiais porosos. São Paulo, 2015. 763 p.

JURY, W., WILFORD, R.G., WALTER, H.G; Soil physics. New York: John Wiley & Sons. Inc. 328 p. 1991.

LAEGDSMAND, M. SCHJONNING, P. MOLDUP. P. Multitracer and Filter-Separated Half-Cell Method for Measuring Solute Diffusion in Undisturbed Soil. Soil Sci. Soc. Am. J. 74:1084–1091. APRIL, 2010.

LIMA, A. RODRIGUES. R. A. Solos não saturados no contexto geotécnico. Capítulo 1: Terminologia e simbologia. São Paulo. 2015. 763 p.

LISTA HOLANDESA DE VALORES. Lista holandesa de valores de qualidade do solo e água subterrânea – Valores STI. Disponível em:< http://www.laboratoriogreenlab.com.br/images/legislacoes/Lista%20holandesa%2065 30.pdf>. Acesso em: 20 out. 2016.

MACHADO, S. L. Aplicação de conceitos de elastoplasticidade a solos não saturados. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos/SP, 360p, 1998.

MACHADO, S. L. Projeto PURIFICA- proposta para remediação de áreas impactadas pela atividade extrativa de chumbo em Santo Amaro-BA. 2002. Disponível em: http://www.geoamb.eng.ufba.br/site/arquivos. Acesso em: 16 jul. 2016.

MACHADO, S. L.; CARDOSO, L. da S. P.; OLIVEIRA, I. B.; MARIZ, D. M.; KARIMPOUR-FARD, M. Modeling Soil Permeability When Percolated by Different Soil. Ed. Springer Science, Transport Porous Media. 2016. 763 – 793 p.

MACHADO, S. L; MAGNA, G. A. M; CARVALHO, Z. S; UZEDA SOUSA, R.G; GUERRERO; R. A; LIMA, F. A. L.V. Estudo da migração de contaminantes não miscíveis em solos - Relatório técnico Parcial 4. Processo 2014/00240-4, Número Jurídico: 0050.0094609.14.9, N° SAP: 4600479202. 2016. Salvador, 2017. MACHADO, S. L; VILAR, O. M. Solos não saturados no contexto geotécnico. Capítulo 4: Potenciais de água no solo. São Paulo, 2015. 763 p.

MACHADO, S. L; ZUQUETTE, L.V. Transporte de massa e mecanismos de retenção em solos não saturados. 5º Simpósio Brasileiro de Solos Não Saturados. São Carlos, São Paulo. 2004.

MARTINS, L. C. S. Projeto de um sistema de tratamento de água produzida de reservatórios de petróleo para sua adequação ao consumo humano. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2015. 74 p.

MONCADA, M. P. H. Estudo em laboratório de características de colapso e transporte de soluto associadas à infiltração de licor cáustico em um solo laterítico. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 2004, 219 p.

MORAES, R. M. Transporte de contaminantes inorgânicos em solos tropicais lateríticos: Abordagem com cálculo fracionário. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília, Distrito Federal. 2013, 120 p.

MOTTA, A. R. P; BORGES, C. P; KIPERSTOK, A; ESQUERRE, K. P; ARAÚJO, P. M; BRANCO, L. P. N. Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. Revista de Engenharia Sanitária Ambiental v.18 n.1, p. 15-26, jan/mar 2013.

NASCENTES, C. R. Coeficiente de dispersão hidrodinâmica e fator de retardamento de matais pesados em solos residual compactado. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2003.

NASCIMENTO, A. R. Avaliação do desempenho do método de determinação de HTP (Total Petroleum Hydrocarbon) em areia por detecção no infravermelho. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro, 2003.

NETO, F. P. F. Estudo do transporte de contaminantes na área de disposição de resíduos sólidos da cidade de campos dos Goytacazes – RJ. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rio de Janeiro, 2007.

NETTO, A. M. Condutividade hidráulica não saturada de um solo podzólico vermelho-amarelo da zona da mata norte de Pernambuco. Dissertação- Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco. 1994. 96 p.

NORMA DE ONTÁRIO. Ontario Ministry of the Environment. Rationale for the development of generic soil and groundwater standards for use at contaminated sites in Ontario, 2007.

NUTTING, P. G. Physical Analysis of oil Sands. Bull. Amer. Ass. Petr. Geol., v.14, p. 1337-1549, 1930.

NUTTING, P.G.: Physical analysis of oil sands. Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull. 14, 1337–1349, 1934.

OGATA, A.; BANKS, R. B. A Solution of the Diferential Equation of Longitudinal Dispersion in Porous Media. U. S. Geological Survey. Prof. paper 411-A. 1961.

OGP, 2005. The International Association of Oil & Gas Produces. Fate and effects of naturally occurring substances in produced water on marine environment. Report N° 364. February 2005. 36 p.

OLIVEIRA, A. K. C; OLIVEIRA, A. B. L; SOUZA, A. S. A; BARBOSA, A. C. F; SILVA, L. N; BONATO, A. E. A. Estudo comparativo de tratamento de águas produzidas contaminadas com petróleo através de dois processos de separação: adsorção com carvão ativo e extração líquido-líquido com querosene de aviação (QAV). VII Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação, Palmas-Tocantins. 2012.

OLIVEIRA, J. C. S de. Contaminação de Sedimentos Argilosos por Combustíveis Automotivos: Problemas de Avaliação da Permeabilidade. Tese – Geologia. Universidade Federal da Bahia, Salvador. 2001, 116 p.

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

PERKINS, T. K. & JOHNSTON, O. C. A Review of Diffusion and Dispersion in Porous Media. Society of Petroleum Engineering Journal, Vol.3. 1963.

PICARELLI, S. Avaliação da contaminação de solos por hidrocarbonetos e metais pesados em diques de contenção. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Escola de Engenharia. 2003.

POP, D.; MICLE, V.; BODA, D. M. The contamination of the soil with petroleum products and identification of environmental risks. Advances in Environmental Sciences . Jun 2013, Vol. 5 Issue 2, p109-115. 7p.

PREDA, W. N; FILHO, M. Q. A; BORBA, G.L. Características gerais dos projetos de injeção de água nos reservatórios produtores de petróleo da formação Açu na Bacia Potiguar. XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. 2008.

SHACKELFORD, C.D. Critical Concepts for Column Testing. Journal of Geotechnical Engineering, ASCE, 120(10): 1804-1828. 1994.

SHACKELFORD, C.D. Cumulative Mass Aproach for Column Testing- Jornal of Geotechnical Engineering, American Society for Civil Engineers, Reston, v.120, n.10. p.1804-1828. 1995.

SHACKELFORD, C.D. Laboratory diffusion for waste disposal - A review. Journal of Contaminant Hydrology, n.7. p.177-217.1991.

SILVA CURBELO, F. D. Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2002. 88p.

SILVA, A. J. C. A. Tratamento eletroquímico de efluentes da indústria de petróleo. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2013. 77 p.

SILVA, A. M. Banco de dados de curvas de retenção de água de solos brasileiros. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2005. 136 p.

SILVA, B. C. P; VIDAL, D. M; QUEIROZ, P. I. V. B. Efeitos da sorção no transporte de contaminantes orgânicos em solos argilosos. Semana Nacional de Ciência e

Tecnologia. X Encontro Nacional de Iniciação Científica e Pós-Graduação do Ita. São José dos Campos, 2004.

SMARANDA, C; POPESCU, C; BULGARIU, D; MALUTAN, T; GAVRILESCU, M. Adsorption of organic pollutants onto a Romanian soil: Column dynamics and transport. Process Safaty and Environmental Protection. Volume 108, May 2017, Pages 108-120, 2017.

SOTO, M. A. A. Comparação entre métodos de imposição e de controle e de sucção em ensaios com solos não saturados. Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos- USP. São Carlos, 2004.

SOUSA, R. P. Estudo dos fluxos de óleo diesel e água em solos não saturados: Desenvolvimento experimental e modelagem matemática. Tese em Engenharia Industrial. Salvador, 2012.

TAN, K. L. HAMEED, B.H Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. Published by Elsevier B.V. (74). 2017. 25 – 48 p.

TEIXEIRA, T. M. A. Montagem e teste laboratorial de coluna para obtenção de parâmetros de transporte e pré-avaliação da técnica oxidação química em solos contaminados por 1,2-DBC. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Bahia. 2012. 173 p.

VAN DER PERK, M. Soil and Water Contamination: From Molecular To Catchment Scale. Ed, Taylor & Francis, London, UK, 171-214 p, 2007.

VAN GENUCHTEN, M. T. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. Soil science society of America journal, Soil Science Society of America, v. 44, n. 5, p. 892–898, 1980.

VASCONCELOS, A. Transporte de Contaminantes em Meios Porosos Saturados e não Saturados. Estudo de Caso: Vazamento de Gasolina. (Dissertação – Engenharia Geotécnica). Universidade Federal de Ouro Preto. 2008. 169 p.

VILASBOAS, J.M.L. Estudo dos mecanismos de transporte de cloretos no concreto, suas inter-relações e influência na durabilidade de edificações na cidade do Salvador – BA. Programa de Pós-Graduação em energia e ambiente. Salvador, 2013.

ZHOU, Q.; SUN, F.; LIU, R. Joint chemical flushing of soils contaminated with petroleum hydrocarbons. Environment International, New York, v. 31, n. 6, p. 835–839, 2005.

### 8 ANEXO A



Figura 98. Localização geográfica da área 1 e área 1.1. (http://www.uep.cnps.embrapa.br/solos/rn/macau.pdf).



Figura 99. Localização geográfica da área 3 e área 4. (http://www.uep.cnps.embrapa.br/solos/rn/acu.pdf).



Figura 100. Localização geográfica da área 6 e da área 7 (http://www.uep.cnps.embrapa.br/solos/index.php?link=ce).

# 9 APÊNDICE A

Modelo da planilha de controle de ensaio infiltração com água deionizada e fluidos da indústria de petróleo.

|   |           | UFBA - UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA<br>LABORATÓRIO DE GEOTECNIA AMBIENTAL – ESCOLA POLITÉCNICA |  |   |                |                                      |                  |                   |             |  |
|---|-----------|---|--|---|----------------|--------------------------------------|------------------|-------------------|-------------|--|
| UFBA  |           |   | - ENS  | AIO DE COLUNA -                                     |                |                                      |                  | Laboratório de Ge |             |  |
| Cliente:  |           |   |  | Registro:   |                |                                      | Amostra:         |                   |             |  |
| Operador:   |           |   |  | Data:   |                |                                      |                  |                   |             |  |
|   |           |   | CARACTI  | ERÍSTICAS DA AMOSTRA                                | <b>\</b>       |                                      |                  |                   |             |  |
| Material  |           |   |  |   |                |                                      |                  |                   |             |  |
|   |           |   |  |   |                |                                      |                  |                   |             |  |
| (kg/m <sup>3</sup> )  |           | Massa do Solo + PVC +<br>Resina (kg)  |  | Altura do PVC (cm)                                  |                | (cm <sup>3</sup> )                   |                  |                   |             |  |
| Massa específica do solo (kg/m³)  |           | Massa do PVC (kg)   |  | Altura escavada no topo do<br>CP (cm)               |                | Volume de Poros (cm <sup>3</sup> )   |                  |                   |             |  |
| Massa específica do solo seco<br>(kg/m³)                                  |           | Massa da Estimada da<br>Resina (kg)   |  | Altura escavada na base do<br>CP (cm)               |                | Volume útil amostra<br>(cm³)         |                  |                   |             |  |
| W saturada  |           | Massa de solo (kg)  |  | Altura útil amostra (cm)                            |                | Volume útil de Poros<br>(cm²)        |                  |                   |             |  |
| Indice de vazios – e  |           | Diâmetro do cilindro de<br>cravação (cm)  |  | Altura do topo do PVC ate<br>a saida do fluido (cm) |                | Carga hidraulica (cm)                |                  |                   |             |  |
| Porosidade – n  |           | Diâmetro cilindro<br>superior (cm)  |  | ∆ H (cm)  |                |                                      |                  |                   |             |  |
| w higroscópica  |           | Diâmetro útil do CP<br>(cm)   |  |   |                |                                      |                  |                   |             |  |
|   |           | CARA  | CTERÍSTICAS D  | A INSTALAÇÃO DOS EQ                                 | UIPAMENTOS     |                                      |                  |                   |             |  |
|   | 1         |   |  | 1   |                | Retirou                              | amostra para en  | nsaio de sucça    | o?          |  |
| Alternational and the   | 2         |   | Altura de<br>instalação das                          | 2   |                |                                      |                  |                   |             |  |
| Altura de instalação das sondas<br>de SUCÇÃO (cm)<br>→ Do PVC ate a sonda | 3         |   | sondas de<br>UMIDADE (cm)<br>→ Do PVC ate a<br>sonda | 3   |                | _ []Indeformada [<br>Data: Data      |                  | []D<br>Data:      | eformada    |  |
|   |           |   | ACOMPA   | NHAMENTO DO ENSAIO                                  | )              |                                      |                  |                   |             |  |
| Volume enchido no Mariotte  |           |   |  |   |                |                                      |                  |                   |             |  |
| Hora de início (chegar no solo)   |           |   |  |   |                | <ul> <li>Diferença de hor</li> </ul> | ário entre o cro | onômetro e o o    | lata logger |  |
| Hora de estabilização da carga  |           |   |  |   |                | Data logger                          |                  | Cronômetro        |             |  |
| Saída na ba   | ise       |   |  |   |                |                                      |                  |                   |             |  |
|   |           |   |  |   |                |                                      |                  |                   |             |  |
| Tipo de ensaio:   | []LAVAGEM | [] CONTAMINAÇÃO   |  | Condutividade do fluido de entrada (µS/cm)          |                |                                      |                  |                   |             |  |
| Data  | Hora      | Carga hidráulica (cm)   | Massa do Pote +<br>Fluido (g)                        | Condutividade (µS/cm)                               | Número do pote | HTP total (µ/L)                      | -                | OBSERVAÇ.         | ÃO          |  |
|   |           | -   |  |   |                |                                      |                  |                   |             |  |
|   |           |   |  |   |                |                                      |                  |                   |             |  |
|   |           |   |  |   |                |                                      |                  |                   |             |  |
|   |           |   |  |   |                |                                      |                  |                   |             |  |
|   |           |   |  |   |                |                                      |                  |                   |             |  |
|   |           |   |  |   |                |                                      |                  |                   |             |  |
|   |           |   |  |   |                |                                      |                  |                   |             |  |
|   |           |   |  |   |                |                                      |                  |                   |             |  |
|   |           |   |  |   |                |                                      |                  |                   |             |  |
|   |           |   |  |   |                |                                      |                  |                   |             |  |
|   |           |   |  |   |                |                                      |                  |                   |             |  |
|   |           |   |  |   |                |                                      |                  |                   |             |  |
|   |           |   |  |   |                |                                      |                  |                   |             |  |
|   |           |   |  |   |                |                                      |                  |                   |             |  |
|   |           |   |  |   |                |                                      |                  |                   |             |  |

# 10 APÊNDICE B

| Exp – Seca | igem 3A | Exp – Secage | m 1A/1B | Exp – Seca | agem4A | Exp – Seca | igem 4B | Exp – Seca | gem 6A | Exp – Seca | igem 7A |
|------------|---------|--------------|---------|------------|--------|------------|---------|------------|--------|------------|---------|
| Ψ (KPa)    | θ (%)   | Ψ (КРа)      | θ (%)   | Ψ (KPa)    | θ (%)  | Ψ (КРа)    | θ (%)   | Ψ (КРа)    | θ (%)  | Ψ (KPa)    | θ (%)   |
| 4,80       | 33,46   | 7,10         | 19,58   | 4,40       | 38,14  | 3,20       | 34,47   | 9,40       | 17,32  | 2,10       | 35,95   |
| 5,60       | 31,38   | 7,90         | 17,89   | 5,70       | 24,22  | 5,40       | 23,11   | 18,00      | 11,66  | 2,20       | 35,47   |
| 8,90       | 22,63   | 8,90         | 16,33   | 7,10       | 13,22  | 6,00       | 21,16   | 452,00     | 6,22   | 3,20       | 31,69   |
| 9,90       | 20,82   | 17,80        | 11,01   | 8,10       | 10,43  | 6,70       | 18,86   | 562,00     | 3,41   | 3,70       | 30,88   |
| 10,90      | 19,58   | 20,40        | 10,36   | 9,60       | 7,83   | 7,90       | 14,86   | 1410,00    | 2,56   | 4,00       | 30,10   |
| 14,80      | 16,61   | 23,70        | 9,57    | 18,50      | 2,97   | 12,00      | 7,93    | 4490,00    | 1,09   | 4,10       | 29,43   |
| 17,50      | 15,31   | 39,30        | 7,21    | 23,70      | 1,87   | 14,50      | 6,36    | -          | -      | 4,50       | 28,33   |
| 18,80      | 14,85   | -            | 1,54    | 26,70      | 1,52   | 15,80      | 5,44    | -          | -      | 4,80       | 27,13   |
| 64,40      | 6,43    | -            | 1,35    | 30,00      | 1,42   | 25,30      | 3,06    | -          | -      | 5,60       | 20,35   |
| -          | -       | -            | 2,09    | 34,30      | 1,32   | -          | -       | -          | -      | 6,00       | 18,38   |
| -          | -       | -            | 2,25    | -          | -      | -          | -       | -          | -      | 6,70       | 15,31   |
| -          | -       | -            | -       | -          | -      | -          | -       | -          | -      | 7,40       | 13,15   |
| -          | -       | -            | -       | -          | -      | -          | -       | -          | -      | 25,10      | 4,13    |
| -          | -       | -            | -       | -          | -      | -          | -       | -          | -      | 29,60      | 3,20    |
|            |         |              |         |            |        |            |         |            |        | 39,30      | 2,16    |

## 11 APÊNDICE C



Figura 101. Gráficos de umidade e sucção em função do tempo do CP 3A1 quando submetidos à percolação com água deionizada.



Figura 102. Gráficos de umidade e sucção em função do tempo do CP 3A2 quando submetidos à percolação com água deionizada.



(a)

Figura 103. Gráficos de umidade e sucção em função do tempo do CP 3A3 quando submetidos à percolação com água deionizada.



Figura 104. Gráficos de umidade e sucção em função do tempo do CP 4A1 quando submetidos à percolação com água deionizada.



Figura 105. Gráficos de umidade e sucção em função do tempo do CP 4A3 quando submetidos à percolação com água deionizada.



Figura 106. Gráficos de umidade e sucção em função do tempo do CP 4B1 quando submetidos à percolação com água deionizada.



Figura 107. Gráficos de umidade e sucção em função do tempo do CP 4B2 quando submetidos à percolação com água deionizada.



Figura 108. Gráficos de umidade e sucção em função do tempo do CP 4B3 quando submetidos à percolação com água deionizada.



Figura 109. Gráficos de umidade e sucção em função do tempo do CP 6A1 quando submetidos à percolação com água deionizada.



Figura 110. Gráficos de umidade e sucção em função do tempo do CP 6A2 quando submetidos à percolação com água deionizada.



Figura 111. Gráficos de umidade e sucção em função do tempo do CP 6A3 quando submetidos à percolação com água deionizada.



Figura 112. Gráficos de umidade e sucção em função do tempo do CP 6A4 quando submetidos à percolação com água deionizada.



Figura 113. Gráficos de umidade e sucção em função do tempo do CP 6A5 quando submetidos à percolação com água deionizada.



Figura 114. Gráficos de umidade e sucção em função do tempo do CP 6A6 quando submetidos à percolação com água deionizada.



Figura 115. Gráficos de umidade e sucção em função do tempo do CP 7A1 quando submetidos à percolação com água deionizada.



Figura 116. Gráficos de umidade e sucção em função do tempo do CP 7A2 quando submetidos à percolação com água deionizada.



Figura 117. Gráficos de umidade e sucção em função do tempo do CP 7A3 quando submetidos à percolação com água deionizada.

## 12 APÊNDICE D

| Tempo<br>acumulado (h) | Volume<br>acumulado (ml) | Volume de<br>poros | CE medida<br>(uS/cm) | C/C <sub>0</sub> | Vazão (cm³/h) | K <sub>sat</sub> (cm/s) |
|------------------------|--------------------------|--------------------|----------------------|------------------|---------------|-------------------------|
|                        | -                        | -                  | -                    | -                | -             | -                       |
| 1,69                   | 261,48                   | 0,11               | 85                   | 0,00             | 146,10        | 1,94E-04                |
| 3,71                   | 519,36                   | 0,22               | 84                   | 0,00             | 139,59        | 1,85E-04                |
| 5,32                   | 788,45                   | 0,34               | 121                  | 0,02             | 136,70        | 1,81E-04                |
| 7,08                   | 1036,88                  | 0,44               | 218                  | 0,07             | 134,45        | 1,78E-04                |
| 13,35                  | 2032,20                  | 0,87               | 677                  | 0,32             | 129,60        | 1,72E-04                |
| 18,43                  | 2522,03                  | 1,08               | 1136                 | 0,57             | 127,20        | 1,69E-04                |
| 20,22                  | 2781,11                  | 1,19               | 1179                 | 0,60             | 126,51        | 1,68E-04                |
| 22,11                  | 3045,20                  | 1,30               | 1277                 | 0,65             | 125,86        | 1,67E-04                |
| 39,64                  | 5200,62                  | 2,22               | 1575                 | 0,81             | 121,67        | 1,61E-04                |
| 41,74                  | 5448,75                  | 2,33               | 1551                 | 0,80             | 121,31        | 1,61E-04                |
| 43,65                  | 5687,01                  | 2,43               | 1755                 | 0,91             | 120,99        | 1,61E-04                |
| 45,65                  | 5927,81                  | 2,53               | 1914                 | 1,00             | 120,68        | 1,60E-04                |
| 61,38                  | 7559,44                  | 3,23               | 1847                 | 0,96             | 118,62        | 1,57E-04                |

Tabela 19. Dados experimentais dos ensaios de coluna do CP 1A2.

Tabela 20. Dados experimentais dos ensaios de coluna do CP 1A3.

| Tempo<br>acumulado (h) | Volume<br>acumulado (ml) | Volume de<br>poros | CE medida<br>(uS/cm) | C/C0 | Vazão (cm³/h) | K <sub>sat</sub> (cm/s) |
|------------------------|--------------------------|--------------------|----------------------|------|---------------|-------------------------|
| 0,00                   | -                        | -                  | -                    | -    | -             | -                       |
| 2,02                   | 268,54                   | 0,11               | 66,00                | 0,00 | 176,21        | 9,14E-01                |
| 3,43                   | 542,77                   | 0,23               | 67,00                | 0,00 | 175,65        | 9,11E-01                |
| 4,50                   | 786,87                   | 0,34               | 78,00                | 0,01 | 175,36        | 9,10E-01                |
| 5,53                   | 1056,03                  | 0,45               | 210,00               | 0,06 | 175,15        | 9,08E-01                |
| 6,55                   | 1332,92                  | 0,57               | 471,00               | 0,17 | 174,97        | 9,08E-01                |
| 7,65                   | 1584,84                  | 0,68               | 764,00               | 0,30 | 174,80        | 9,07E-01                |
| 8,99                   | 1841,1                   | 0,79               | 1028,00              | 0,41 | 174,64        | 9,06E-01                |
| 10,43                  | 2089,78                  | 0,89               | 1135,00              | 0,46 | 174,48        | 9,05E-01                |
| 21,78                  | 3701,8                   | 1,58               | 1545,00              | 0,63 | 173,97        | 9,02E-01                |
| 25,61                  | 4242,5                   | 1,81               | 1781,00              | 0,74 | 173,63        | 9,01E-01                |
| 27,84                  | 4512,76                  | 1,93               | 1827,00              | 0,75 | 173,54        | 9,00E-01                |
| 30,00                  | 4774,86                  | 2,04               | 1844,00              | 0,76 | 173,46        | 9,00E-01                |
| 31,42                  | 4898,97                  | 2,09               | 1858,00              | 0,77 | 173,38        | 8,99E-01                |
| 42,20                  | 6267,95                  | 2,68               | 1974,00              | 0,82 | 173,33        | 8,99E-01                |
| 52,98                  | 7636,93                  | 3,26               | 2090,00              | 0,87 | 173,02        | 8,97E-01                |

| Tabela 21. Dados experimentais dos ensaios de coluna do CP 3A | 1. |
|---|----|
|---|----|

| Tempo<br>acumulado<br>(h) | Volume<br>acumulado<br>(ml) | Volume<br>de poros | CE medida<br>(uS/cm) | C/C0 | Vazão (cm³/h) | K <sub>sat</sub> (cm/s) |
|---------------------------|-----------------------------|--------------------|----------------------|------|---------------|-------------------------|
| 0,00                      | -                           | -                  | -                    | -    |               |                         |
| 0,30                      | 256,21                      | 0,11               | 164,50               | 0,02 | 903,60        | 9,88E-04                |
| 0,59                      | 518,31                      | 0,23               | 162,00               | 0,01 | 903,60        | 9,88E-04                |
| 0,88                      | 782,63                      | 0,34               | 155,50               | 0,01 | 903,60        | 9,88E-04                |
| 1,20                      | 1057,63                     | 0,46               | 148,50               | 0,00 | 903,60        | 9,88E-04                |
| 1,49                      | 1317,99                     | 0,58               | 141,50               | 0,00 | 903,60        | 9,88E-04                |
| 1,77                      | 1570,28                     | 0,69               | 141,50               | 0,00 | 903,60        | 9,88E-04                |
| 2,05                      | 1823,35                     | 0,80               | 151,50               | 0,01 | 903,60        | 9,88E-04                |
| 2,33                      | 2077,04                     | 0,91               | 258,50               | 0,08 | 903,60        | 9,88E-04                |
| 2,60                      | 2327,28                     | 1,02               | 526,50               | 0,27 | 903,60        | 9,88E-04                |
| 2,86                      | 2567,52                     | 1,12               | 796,00               | 0,46 | 903,60        | 9,88E-04                |
| 3,13                      | 2816,14                     | 1,23               | 998,50               | 0,60 | 903,60        | 9,88E-04                |
| 3,40                      | 3058,55                     | 1,34               | 1170,00              | 0,72 | 903,60        | 9,88E-04                |
| 3,67                      | 3305,21                     | 1,44               | 1298,00              | 0,81 | 903,60        | 9,88E-04                |
| 3,94                      | 3552,36                     | 1,55               | 1418,50              | 0,89 | 903,60        | 9,88E-04                |
| 4,22                      | 3797,27                     | 1,66               | 1484,00              | 0,94 | 903,60        | 9,88E-04                |
| 4,49                      | 4039,93                     | 1,77               | 1549,50              | 0,98 | 903,60        | 9,88E-04                |
| 4,76                      | 4280,76                     | 1,87               | 1575,00              | 1,00 | 903,60        | 9,88E-04                |
| Tempo<br>acumulado<br>(h) | Volume<br>acumulado (ml) | Volume<br>de poros | CE medida<br>(uS/cm) | C/C0 | Vazão (cm³/h) | K <sub>sat</sub> (cm/s) |
|---------------------------|--------------------------|--------------------|----------------------|------|---------------|-------------------------|
| -                         | -                        | -                  | -                    | -    | -             | -                       |
| 0,21                      | 237,75                   | 0,06               | 84,50                | 0,02 | 1220,90       | 1,14E-03                |
| 0,41                      | 474,09                   | 0,12               | 67,00                | 0,01 | 1220,90       | 1,14E-03                |
| 0,62                      | 722,38                   | 0,18               | 59,00                | 0,01 | 1220,90       | 1,14E-03                |
| 0,83                      | 969,40                   | 0,25               | 53,50                | 0,01 | 1220,90       | 1,14E-03                |
| 1,04                      | 1214,73                  | 0,31               | 49,50                | 0,00 | 1220,90       | 1,14E-03                |
| 1,25                      | 1473,28                  | 0,38               | 47,00                | 0,00 | 1220,90       | 1,14E-03                |
| 1,48                      | 1742,36                  | 0,44               | 45,50                | 0,00 | 1220,90       | 1,14E-03                |
| 1,69                      | 2002,38                  | 0,51               | 43,50                | 0,00 | 1220,90       | 1,14E-03                |
| 1,91                      | 2261,41                  | 0,58               | 41,50                | 0,00 | 1220,90       | 1,14E-03                |
| 2,12                      | 2533,78                  | 0,65               | 46,50                | 0,00 | 1220,90       | 1,14E-03                |
| 2,34                      | 2772,07                  | 0,71               | 77,00                | 0,02 | 1220,90       | 1,14E-03                |
| 2,55                      | 3025,99                  | 0,77               | 182,00               | 0,07 | 1220,90       | 1,14E-03                |
| 2,75                      | 3282,6175                | 0,84               | 313,50               | 0,14 | 1220,90       | 1,14E-03                |
| 2,96                      | 3532,195                 | 0,90               | 496,00               | 0,24 | 1220,90       | 1,14E-03                |
| 3,16                      | 3769,3225                | 0,96               | 776,00               | 0,39 | 1220,90       | 1,14E-03                |
| 3,36                      | 4019,21                  | 1,02               | 1053,00              | 0,54 | 1220,90       | 1,14E-03                |
| 3,55                      | 4281,1775                | 1,09               | 1312,00              | 0,67 | 1220,90       | 1,14E-03                |
| 3,76                      | 4552,625                 | 1,16               | 1525,00              | 0,79 | 1220,90       | 1,14E-03                |
| 3,98                      | 4800,9725                | 1,22               | 1700,00              | 0,88 | 1220,90       | 1,14E-03                |
| 4,18                      | 5060,41                  | 1,29               | 1801,50              | 0,93 | 1220,90       | 1,14E-03                |
| 4,39                      | 5322,5375                | 1,36               | 1839,00              | 0,95 | 1220,90       | 1,14E-03                |
| 4,59                      | 5584,665                 | 1,42               | 1841,00              | 0,95 | 1220,90       | 1,14E-03                |
| 4,76                      | 5801,2025                | 1,48               | 1846,00              | 0,96 | 1220,90       | 1,14E-03                |
| 4,93                      | 6017,74                  | 1,53               | 1846,00              | 0,96 | 1220,90       | 1,14E-03                |

Tabela 22. Dados experimentais dos ensaios de coluna do CP 3A2.

Tabela 23. Dados experimentais dos ensaios de coluna do CP 3A3.

| Tempo<br>acumulado<br>(h) | Volume<br>acumulado (ml) | Volume<br>de poros | CE medida<br>(uS/cm) | C/C0 | Vazão (cm³/h) | K <sub>sat</sub> (cm/s) |
|---------------------------|--------------------------|--------------------|----------------------|------|---------------|-------------------------|
| -                         | -                        | -                  | -                    | -    | -             | -                       |
| 0,12                      | 257,48                   | 0,11               | 136,5                | 0,01 | 1960,36       | 1,99E-03                |
| 0,26                      | 514,23                   | 0,22               | 136                  | 0,00 | 1960,36       | 1,99E-03                |
| 0,40                      | 771,45                   | 0,33               | 131                  | 0,00 | 1960,36       | 1,99E-03                |
| 0,54                      | 1026,87                  | 0,44               | 127,5                | 0,00 | 1960,36       | 1,99E-03                |
| 0,67                      | 1275,47                  | 0,55               | 133                  | 0,00 | 1960,36       | 1,99E-03                |
| 0,80                      | 1527,52                  | 0,65               | 202,5                | 0,04 | 1960,36       | 1,99E-03                |
| 0,93                      | 1770,29                  | 0,76               | 366                  | 0,14 | 1960,36       | 1,99E-03                |
| 1,06                      | 2021,94                  | 0,86               | 573,5                | 0,25 | 1960,36       | 1,99E-03                |
| 1,19                      | 2275,4                   | 0,97               | 839                  | 0,40 | 1960,36       | 1,99E-03                |
| 1,32                      | 2527                     | 1,08               | 1057,5               | 0,53 | 1960,36       | 1,99E-03                |
| 1,45                      | 2784,01                  | 1,19               | 1253,5               | 0,64 | 1960,36       | 1,99E-03                |
| 1,57                      | 3037,69                  | 1,30               | 1404,5               | 0,72 | 1960,36       | 1,99E-03                |
| 1,70                      | 3290,52                  | 1,41               | 1532,5               | 0,80 | 1960,36       | 1,99E-03                |
| 1,82                      | 3535,63                  | 1,51               | 1599,5               | 0,84 | 1960,36       | 1,99E-03                |
| 1,96                      | 3798,81                  | 1,62               | 1676,5               | 0,88 | 1960,36       | 1,99E-03                |
| 2,09                      | 4065,03                  | 1,74               | 1730,5               | 0,91 | 1960,36       | 1,99E-03                |
| 2,23                      | 4340,23                  | 1,85               | 1760                 | 0,93 | 1960,36       | 1,99E-03                |
| 2,35                      | 4584,98                  | 1,96               | 1775,5               | 0,94 | 1960,36       | 1,99E-03                |
| 2,48                      | 4834,7                   | 2,07               | 1787,5               | 0,94 | 1960,36       | 1,99E-03                |
| 2,61                      | 5088,38                  | 2,17               | 1796                 | 0,95 | 1960,36       | 1,99E-03                |
| 2,98                      | 5817,46                  | 2,49               | 1787                 | 0,94 | 1960,36       | 1,99E-03                |
| 3,08                      | 6066,75                  | 2,59               | 1890                 | 1,00 | 1960,36       | 1,99E-03                |

| Tempo<br>acumulado<br>(h) | Volume<br>acumulado (ml) | Volume<br>de poros | CE medida<br>(uS/cm) | C/C0 | Vazão (cm³/h) | K <sub>sat</sub> (cm/s) |
|---------------------------|--------------------------|--------------------|----------------------|------|---------------|-------------------------|
| 0,00                      | -                        | -                  | -                    | -    | -             |                         |
| 0,33                      | 267,86                   | 0,09               | 175,00               | 0,00 | 807,82        | 9,57E-04                |
| 0,65                      | 537,92                   | 0,18               | 188,00               | 0,02 | 663,65        | 7,86E-04                |
| 0,99                      | 803,6                    | 0,27               | 184,00               | 0,01 | 587,42        | 6,96E-04                |
| 1,36                      | 1066,85                  | 0,35               | 220,00               | 0,05 | 535,75        | 6,34E-04                |
| 1,78                      | 1333,57                  | 0,44               | 264,00               | 0,10 | 495,52        | 5,87E-04                |
| 2,27                      | 1604,38                  | 0,53               | 300,00               | 0,15 | 461,78        | 5,47E-04                |
| 2,78                      | 1871,84                  | 0,62               | 365,00               | 0,22 | 435,42        | 5,16E-04                |
| 3,32                      | 2130,69                  | 0,71               | 397,00               | 0,26 | 413,58        | 4,90E-04                |
| 3,89                      | 2411,29                  | 0,80               | 440,00               | 0,31 | 395,00        | 4,68E-04                |
| 4,52                      | 2674,55                  | 0,89               | 477,00               | 0,35 | 378,18        | 4,48E-04                |
| 5,16                      | 2927,11                  | 0,97               | 554,00               | 0,44 | 363,93        | 4,31E-04                |
| 5,88                      | 3204,67                  | 1,07               | 568,00               | 0,46 | 350,40        | 4,15E-04                |
| 6,66                      | 3469,97                  | 1,15               | 600,00               | 0,50 | 337,97        | 4,00E-04                |
| 7,51                      | 3743,21                  | 1,25               | 630,00               | 0,53 | 326,40        | 3,87E-04                |
| 8,39                      | 4025,65                  | 1,34               | 645,00               | 0,55 | 316,08        | 3,74E-04                |
| 24,29                     | 5762,68                  | 1,92               | 707,00               | 0,62 | 232,23        | 2,75E-04                |
| 25,62                     | 7474,53                  | 2,49               | 725,00               | 0,64 | 228,66        | 2,71E-04                |
| 27,39                     | 7742,43                  | 2,58               | 736,00               | 0,66 | 224,28        | 2,66E-04                |
| 29,15                     | 8005,64                  | 2,66               | 734,00               | 0,65 | 220,26        | 2,61E-04                |
| 32,80                     | 8538,04                  | 2,84               | 761,00               | 0,69 | 212,85        | 2,52E-04                |

Tabela 24. Dados experimentais dos ensaios de coluna do CP 4A1.

Tabela 25. Dados experimentais dos ensaios de coluna do CP 4A2.

| Tempo<br>acumulado<br>(h) | Volume<br>acumulado (ml) | Volume<br>de poros | CE medida<br>(uS/cm) | C/C0 | Vazão (cm³/h) | K <sub>sat</sub> (cm/s) |
|---------------------------|--------------------------|--------------------|----------------------|------|---------------|-------------------------|
| 0,00                      | 0                        | 0,00               | 85,00                | 0,00 | 0,00          | 0,00E+00                |
| 0,26                      | 275,2                    | 0,09               | 85,00                | 0,00 | 1111,45       | 4,75E+00                |
| 0,38                      | 547,24                   | 0,17               | 127,00               | 0,04 | 930,87        | 3,98E+00                |
| 0,56                      | 1052,56                  | 0,33               | 181,00               | 0,09 | 776,63        | 3,32E+00                |
| 0,66                      | 1313,85                  | 0,41               | 273,00               | 0,18 | 719,24        | 3,07E+00                |
| 0,78                      | 1562,04                  | 0,49               | 315,00               | 0,22 | 665,24        | 2,84E+00                |
| 2,14                      | 2042,73                  | 0,64               | 335,00               | 0,23 | 415,14        | 1,77E+00                |
| 3,40                      | 2301,04                  | 0,72               | 411,00               | 0,31 | 334,39        | 1,43E+00                |
| 4,73                      | 2566,91                  | 0,80               | 529,00               | 0,42 | 286,60        | 1,22E+00                |
| 6,81                      | 3048,42                  | 0,95               | 606,00               | 0,49 | 241,72        | 1,03E+00                |
| 7,96                      | 3308,29                  | 1,03               | 685,00               | 0,56 | 224,73        | 9,60E-01                |
| 9,15                      | 3503,66                  | 1,09               | 734,00               | 0,61 | 210,57        | 8,99E-01                |
| 15,21                     | 4503,31                  | 1,41               | 780,00               | 0,65 | 166,06        | 7,09E-01                |
| 17,96                     | 4978,03                  | 1,55               | 813,00               | 0,68 | 153,66        | 6,56E-01                |
| 20,39                     | 5248,62                  | 1,64               | 824,00               | 0,69 | 144,81        | 6,19E-01                |
| 22,67                     | 5497,16                  | 1,72               | 825,00               | 0,69 | 137,82        | 5,89E-01                |
| 42,61                     | 7079,78                  | 2,21               | 832,00               | 0,70 | 102,63        | 4,38E-01                |

| Tempo<br>acumulado<br>(h) | Volume<br>acumulado (ml) | Volume<br>de poros | CE medida<br>(uS/cm) | C/C0 | Vazão (cm³/h) | K <sub>sat</sub> (cm/s) |
|---------------------------|--------------------------|--------------------|----------------------|------|---------------|-------------------------|
| 0,00                      | -                        | -                  | -                    | -    | -             | -                       |
| 0,17                      | 266,1                    | 0,09               | 71                   | 0,00 | 1395,43       | 1,66E-03                |
| 0,36                      | 528,87                   | 0,18               | 76                   | 0,01 | 1120,96       | 1,33E-03                |
| 0,59                      | 797,51                   | 0,27               | 76                   | 0,01 | 970,43        | 1,15E-03                |
| 0,85                      | 1066,56                  | 0,36               | 81                   | 0,01 | 872,32        | 1,04E-03                |
| 1,14                      | 1335,04                  | 0,45               | 81                   | 0,01 | 800,69        | 9,50E-04                |
| 1,44                      | 1602,29                  | 0,54               | 107                  | 0,04 | 747,91        | 8,87E-04                |
| 1,77                      | 1864,64                  | 0,63               | 193                  | 0,13 | 704,19        | 8,36E-04                |
| 2,16                      | 2129,88                  | 0,72               | 256                  | 0,19 | 664,43        | 7,88E-04                |
| 2,59                      | 2394,48                  | 0,81               | 298                  | 0,24 | 630,13        | 7,48E-04                |
| 3,10                      | 2665,52                  | 0,91               | 337                  | 0,28 | 597,92        | 7,09E-04                |
| 3,56                      | 2937,6                   | 1,00               | 400                  | 0,34 | 574,26        | 6,81E-04                |
| 4,05                      | 3211,49                  | 1,09               | 448                  | 0,39 | 553,04        | 6,56E-04                |
| 4,52                      | 3481,55                  | 1,18               | 488                  | 0,43 | 535,60        | 6,35E-04                |
| 5,01                      | 3747,82                  | 1,27               | 509                  | 0,46 | 519,75        | 6,17E-04                |
| 5,54                      | 4022,74                  | 1,37               | 536                  | 0,48 | 504,71        | 5,99E-04                |
| 6,02                      | 4293,92                  | 1,46               | 563                  | 0,51 | 492,62        | 5,84E-04                |
| 6,53                      | 4563,05                  | 1,55               | 570                  | 0,52 | 481,06        | 5,71E-04                |
| 7,05                      | 4834,66                  | 1,64               | 570                  | 0,52 | 470,42        | 5,58E-04                |
| 7,56                      | 5102,9                   | 1,73               | 598                  | 0,55 | 460,93        | 5,47E-04                |
| 8,11                      | 5376,51                  | 1,83               | 624                  | 0,58 | 451,58        | 5,36E-04                |
| 8,60                      | 5650,93                  | 1,92               | 630                  | 0,58 | 443,91        | 5,27E-04                |
| 9,05                      | 5907,69                  | 2,01               | 659                  | 0,61 | 437,35        | 5,19E-04                |
| 9,56                      | 6176,91                  | 2,10               | 684                  | 0,64 | 430,41        | 5,11E-04                |
| 10,04                     | 6449,69                  | 2,19               | 713                  | 0,67 | 424,30        | 5,03E-04                |
| 10,47                     | 6722,38                  | 2,28               | 730                  | 0,69 | 419,13        | 4,97E-04                |
| 10,92                     | 6990,71                  | 2,37               | 744                  | 0,70 | 414,02        | 4,91E-04                |
| 11,32                     | 7214,19                  | 2,45               | 764                  | 0,72 | 409,69        | 4,86E-04                |
| 22,30                     | 8702,38                  | 2,96               | 812                  | 0,77 | 336,13        | 3,99E-04                |
| 24,28                     | 10186,63                 | 3,46               | 859                  | 0,82 | 327,88        | 3,89E-04                |
| 26,57                     | 10474,42                 | 3,56               | 868                  | 0,83 | 319,37        | 3,79E-04                |
| 28,86                     | 10734,61                 | 3,65               | 877                  | 0,84 | 311,76        | 3,70E-04                |
| 31,76                     | 10993,88                 | 3,73               | 888                  | 0,85 | 303,16        | 3,60E-04                |

Tabela 26. Dados experimentais dos ensaios de coluna do CP 4A3.

Tabela 27. Dados experimentais dos ensaios de coluna do CP 4B1.

| Tempo<br>acumulado (h) | Volume<br>acumulado (ml) | Volume de poros | CE medida<br>(uS/cm) | C/C0 | Vazão (cm³/h) | K <sub>sat</sub> (cm/s) |
|------------------------|--------------------------|-----------------|----------------------|------|---------------|-------------------------|
| 0                      | 0                        | 0,00            | 0                    | 0,00 | 0,00          | 0,00E+00                |
| 2,09                   | 250                      | 0,08            | 203                  | 0,02 | 67,60         | 7,76E-05                |
| 6,05                   | 500                      | 0,17            | 193                  | 0,00 | 41,58         | 4,78E-05                |
| 23,09                  | 1000                     | 0,33            | 229                  | 0,07 | 22,54         | 2,59E-05                |
| 48,56                  | 1250                     | 0,41            | 307                  | 0,22 | 16,04         | 1,84E-05                |
| 71,19                  | 1750                     | 0,58            | 456                  | 0,50 | 13,47         | 1,55E-05                |
| 97,24                  | 2250                     | 0,75            | 554                  | 0,69 | 11,68         | 1,34E-05                |
| 142,87                 | 2500                     | 0,83            | 659                  | 0,88 | 9,80          | 1,13E-05                |
| 167,78                 | 2750                     | 0,91            | 701                  | 0,96 | 9,10          | 1,05E-05                |
| 217,08                 | 3250                     | 1,08            | 540                  | 0,66 | 8,09          | 9,29E-06                |
| 263,22                 | 3613                     | 1,20            | 707                  | 0,98 | 7,41          | 8,51E-06                |
| 294,38                 | 3851                     | 1,28            | 569                  | 0,71 | 7,04          | 8,08E-06                |
| 336,13                 | 4101                     | 1,36            | 569                  | 0,71 | 6,62          | 7,61E-06                |

| Tempo<br>acumulado<br>(h) | Volume<br>acumulado (ml) | Volume<br>de poros | CE medida<br>(uS/cm) | C/C0 | Vazão (cm³/h) | K <sub>sat</sub> (cm/s) |
|---------------------------|--------------------------|--------------------|----------------------|------|---------------|-------------------------|
| 0,00                      | 0,00                     | 0,00               | 0,00                 | 0,00 | 0,00          | 0,00E+00                |
| 1,88                      | 273,35                   | 0,09               | 216,00               | 0,05 | 2,75          | 8,15E-05                |
| 4,19                      | 530,01                   | 0,17               | 206,00               | 0,03 | 1,95          | 5,77E-05                |
| 21,32                     | 1030,01                  | 0,34               | 190,00               | 0,00 | 0,97          | 2,87E-05                |
| 29,93                     | 1816,62                  | 0,60               | 281,00               | 0,19 | 0,84          | 2,48E-05                |
| 48,91                     | 2316,62                  | 0,76               | 354,00               | 0,34 | 0,68          | 2,01E-05                |
| 70,94                     | 2587,35                  | 0,85               | 394,00               | 0,42 | 0,58          | 1,71E-05                |
| 117,07                    | 3106,02                  | 1,02               | 450,00               | 0,54 | 0,46          | 1,38E-05                |
| 167,04                    | 3826,27                  | 1,26               | 569,00               | 0,78 | 0,40          | 1,18E-05                |
| 196,84                    | 4086,27                  | 1,35               | 619,00               | 0,88 | 0,37          | 1,10E-05                |

Tabela 28. Dados experimentais dos ensaios de coluna do CP 4B2.

Tabela 29. Dados experimentais dos ensaios de coluna do CP 4B3.

| Tempo<br>acumulado<br>(h) | Volume<br>acumulado (ml) | Volume<br>de poros | CE medida<br>(uS/cm) | C/C <sub>0</sub> | Vazão (cm³/h) | K <sub>sat</sub> (cm/s) |
|---------------------------|--------------------------|--------------------|----------------------|------------------|---------------|-------------------------|
| 0                         | 0                        | 0,00               | 45,00                | 0,00             | 0,00          | 0,00E+00                |
| 1,24                      | 272,17                   | 0,09               | 53                   | 0,01             | 152,87        | 1,95E-04                |
| 2,93                      | 527,84                   | 0,17               | 51                   | 0,01             | 105,66        | 1,34E-04                |
| 5,34                      | 800,56                   | 0,26               | 53                   | 0,01             | 81,64         | 1,04E-04                |
| 21,23                     | 1624,55                  | 0,52               | 76                   | 0,05             | 45,12         | 5,74E-05                |
| 27,06                     | 2166,84                  | 0,70               | 168                  | 0,18             | 44,54         | 5,67E-05                |
| 29,23                     | 2264,01                  | 0,73               | 199                  | 0,23             | 40,66         | 5,17E-05                |
| 45,38                     | 2864,71                  | 0,93               | 240                  | 0,29             | 39,33         | 5,00E-05                |
| 53,19                     | 3121,84                  | 1,01               | 305                  | 0,39             | 32,56         | 4,14E-05                |
| 68,93                     | 3510,120                 | 1,13               | 342                  | 0,44             | 30,41         | 3,87E-05                |
| 75,41                     | 3639,310                 | 1,18               | 374                  | 0,49             | 27,21         | 3,46E-05                |
| 93,6                      | 3962,150                 | 1,28               | 398                  | 0,52             | 26,18         | 3,33E-05                |
| 99,77                     | 4073,68                  | 1,32               | 435                  | 0,58             | 23,86         | 3,04E-05                |
| 115,26                    | 4333,68                  | 1,40               | 447                  | 0,60             | 23,21         | 2,95E-05                |
| 150,36                    | 4814,48                  | 1,56               | 516                  | 0,70             | 21,82         | 2,78E-05                |
| 165,43                    | 5030,33                  | 1,63               | 544                  | 0,74             | 19,46         | 2,48E-05                |
| 170,49                    | 5089,33                  | 1,64               | 576                  | 0,79             | 18,68         | 2,38E-05                |
| 191,16                    | 5334,33                  | 1,72               | 588                  | 0,80             | 18,44         | 2,35E-05                |
| 213,72                    | 5592,85                  | 1,81               | 584                  | 0,80             | 17,55         | 2,23E-05                |

| Tabela 30. Dados | experimentais do | s ensaios de | e coluna do | OP 6A1 |
|------------------|------------------|--------------|-------------|--------|
|------------------|------------------|--------------|-------------|--------|

| Tempo<br>acumulado (h) | Volume<br>acumulado (ml) | Volume<br>de poros | CE medida<br>(uS/cm) | C/C0 | Vazão (cm³/h) | K <sub>sat</sub> (cm/s) |
|------------------------|--------------------------|--------------------|----------------------|------|---------------|-------------------------|
| -                      | -                        | -                  | -                    | -    | -             | -                       |
| 0,10                   | 250,98                   | 0,09               | 133,00               | 0,00 | 1898,15       | 1,64E-03                |
| 0,26                   | 513,41                   | 0,19               | 311,00               | 0,06 | 1940,33       | 1,68E-03                |
| 0,53                   | 755,18                   | 0,27               | 625,00               | 0,15 | 1972,37       | 1,71E-03                |
| 0,96                   | 1001,96                  | 0,36               | 853,00               | 0,22 | 1999,51       | 1,73E-03                |
| 1,24                   | 2090,33                  | 0,76               | 1340,00              | 0,38 | 2011,31       | 1,74E-03                |
| 1,33                   | 2362,46                  | 0,86               | 1560,00              | 0,44 | 2014,56       | 1,74E-03                |
| 1,42                   | 2629,95                  | 0,96               | 1828,00              | 0,53 | 2017,59       | 1,75E-03                |
| 1,50                   | 2885,97                  | 1,05               | 2190,00              | 0,64 | 2020,14       | 1,75E-03                |
| 1,59                   | 3138,26                  | 1,14               | 2510,00              | 0,74 | 2022,85       | 1,75E-03                |
| 1,67                   | 3391,54                  | 1,23               | 2750,00              | 0,82 | 2025,13       | 1,75E-03                |
| 1,76                   | 3648,18                  | 1,33               | 2920,00              | 0,87 | 2027,58       | 1,75E-03                |
| 1,85                   | 3925,5                   | 1,43               | 3100,00              | 0,93 | 2029,91       | 1,76E-03                |
| 1,94                   | 4185,52                  | 1,52               | 3200,00              | 0,96 | 2032,13       | 1,76E-03                |
| 2,03                   | 4435,69                  | 1,61               | 3190,00              | 0,95 | 2034,25       | 1,76E-03                |
| 2,12                   | 4684,65                  | 1,70               | 3270,00              | 0,98 | 2036,28       | 1,76E-03                |
| 2,21                   | 4939,7                   | 1,80               | 3310,00              | 0,99 | 2038,22       | 1,76E-03                |
| 2,30                   | 5189,68                  | 1,89               | 3300,00              | 0,99 | 2040,10       | 1,76E-03                |
| 2,40                   | 5445,5                   | 1,98               | 3310,00              | 0,99 | 2042,09       | 1,77E-03                |
| 2,49                   | 5690,6                   | 2,07               | 3300,00              | 0,99 | 2043,82       | 1,77E-03                |

| Tempo<br>acumulado<br>(h) | Volume<br>acumulado (ml) | Volume<br>de poros | CE medida<br>(uS/cm) | C/C0 | Vazão (cm³/h) | K <sub>sat</sub> (cm/s) |
|---------------------------|--------------------------|--------------------|----------------------|------|---------------|-------------------------|
| 0,00                      | -                        | -                  | -                    | -    | -             | -                       |
| 0,08                      | 257,43                   | 0,09               | 122,00               | 0,01 | 3866,06       | 3,30E-03                |
| 0,14                      | 516,52                   | 0,19               | 94,00                | 0,00 | 4134,59       | 3,53E-03                |
| 0,20                      | 768,65                   | 0,28               | 100,00               | 0,00 | 4315,40       | 3,68E-03                |
| 0,25                      | 1019,61                  | 0,38               | 90,00                | 0,00 | 4432,52       | 3,78E-03                |
| 0,31                      | 1286,08                  | 0,47               | 89,00                | 0,00 | 4548,42       | 3,88E-03                |
| 0,36                      | 1537,97                  | 0,57               | 113,00               | 0,01 | 4630,78       | 3,95E-03                |
| 0,41                      | 1795,7                   | 0,66               | 257,00               | 0,05 | 4703,61       | 4,01E-03                |
| 0,47                      | 2047,22                  | 0,76               | 596,00               | 0,16 | 4781,34       | 4,08E-03                |
| 0,52                      | 2306,8                   | 0,85               | 1282,00              | 0,37 | 4839,69       | 4,13E-03                |
| 0,57                      | 2560,9                   | 0,94               | 1935,00              | 0,57 | 4893,31       | 4,17E-03                |
| 0,63                      | 2818,6                   | 1,04               | 2440,00              | 0,72 | 4952,43       | 4,22E-03                |
| 0,68                      | 3075,95                  | 1,13               | 2720,00              | 0,81 | 4998,03       | 4,26E-03                |
| 0,73                      | 3334,88                  | 1,23               | 2890,00              | 0,86 | 5040,76       | 4,30E-03                |
| 0,79                      | 3588,47                  | 1,32               | 2990,00              | 0,89 | 5088,77       | 4,34E-03                |
| 0,84                      | 3853,01                  | 1,42               | 3000,00              | 0,90 | 5126,38       | 4,37E-03                |
| 0,89                      | 4110,82                  | 1,52               | 3100,00              | 0,93 | 5162,07       | 4,40E-03                |
| 0,95                      | 4369,36                  | 1,61               | 3140,00              | 0,94 | 5202,65       | 4,44E-03                |
| 1,00                      | 4619,92                  | 1,70               | 3170,00              | 0,95 | 5234,77       | 4,47E-03                |
| 1,05                      | 4874,89                  | 1,80               | 3190,00              | 0,95 | 5265,51       | 4,49E-03                |
| 1,11                      | 5131,46                  | 1,89               | 3210,00              | 0,96 | 5300,74       | 4,52E-03                |
| 1,16                      | 5389,19                  | 1,99               | 3220,00              | 0,96 | 5328,84       | 4,55E-03                |
| 1,21                      | 5642,09                  | 2,08               | 3240,00              | 0,97 | 5355,89       | 4,57E-03                |
| 1,26                      | 5894,69                  | 2,17               | 3250,00              | 0,97 | 5381,98       | 4,59E-03                |
| 1,31                      | 6152,26                  | 2,27               | 3260,00              | 0,98 | 5407,17       | 4,61E-03                |
| 1,36                      | 6418,26                  | 2,37               | 3250,00              | 0,97 | 5431,53       | 4,63E-03                |
| 1,41                      | 6671,05                  | 2,46               | 3290,00              | 0,98 | 5455,11       | 4,65E-03                |

Tabela 31. Dados experimentais dos ensaios de coluna do CP 6A2

## Tabela 32. Dados experimentais dos ensaios de coluna do CP 6A3

| Tempo<br>acumulado<br>(h) | Volume<br>acumulado (ml) | Volume<br>de poros | CE medida<br>(uS/cm) | C/C0 | Vazão (cm³/h) | K <sub>sat</sub> (cm/s) |
|---------------------------|--------------------------|--------------------|----------------------|------|---------------|-------------------------|
| 0,00                      | 0                        | 0,00               | 0,00                 | 0,00 | 0,00          | 0,00E+00                |
| 0,07                      | 257,37                   | 0,09               | 126,00               | 0,01 | 0,00          | 0,00E+00                |
| 0,11                      | 515,83                   | 0,18               | 111,00               | 0,00 | 5208,02       | 4,65E-03                |
| 0,15                      | 775,73                   | 0,27               | 106,00               | 0,00 | 5448,81       | 4,86E-03                |
| 0,19                      | 1033,08                  | 0,36               | 109,00               | 0,00 | 5620,46       | 5,02E-03                |
| 0,23                      | 1289,04                  | 0,45               | 161,00               | 0,02 | 5754,90       | 5,14E-03                |
| 0,27                      | 1544,15                  | 0,54               | 325,00               | 0,07 | 5865,91       | 5,24E-03                |
| 0,30                      | 1792,64                  | 0,62               | 660,00               | 0,17 | 5960,72       | 5,32E-03                |
| 0,34                      | 2040,72                  | 0,71               | 1213,00              | 0,34 | 6023,86       | 5,38E-03                |
| 0,39                      | 2294,66                  | 0,80               | 1780,00              | 0,52 | 6099,73       | 5,44E-03                |
| 0,43                      | 2548,46                  | 0,88               | 2340,00              | 0,69 | 6183,99       | 5,52E-03                |
| 0,48                      | 2804,01                  | 0,97               | 2660,00              | 0,79 | 6244,67       | 5,57E-03                |
| 0,52                      | 3054,53                  | 1,06               | 2910,00              | 0,87 | 6313,74       | 5,64E-03                |
| 0,56                      | 3311,98                  | 1,15               | 2960,00              | 0,88 | 6364,48       | 5,68E-03                |
| 0,61                      | 3566,96                  | 1,24               | 3008,00              | 0,90 | 6411,82       | 5,72E-03                |
| 0,65                      | 3820,52                  | 1,33               | 3008,00              | 0,90 | 6466,89       | 5,77E-03                |
| 0,70                      | 4077,86                  | 1,41               | 3170,00              | 0,95 | 6508,10       | 5,81E-03                |
| 0,75                      | 4339,2                   | 1,50               | 3190,00              | 0,95 | 6556,50       | 5,85E-03                |
| 0,79                      | 4597,44                  | 1,59               | 3160,00              | 0,94 | 6601,90       | 5,89E-03                |
| 0,84                      | 4850,62                  | 1,68               | 3230,00              | 0,97 | 6636,29       | 5,92E-03                |
| 0,87                      | 5109,62                  | 1,77               | 3200,00              | 0,96 | 6677,14       | 5,96E-03                |
| 0,91                      | 5366,78                  | 1,86               | 3270,00              | 0,98 | 6700,61       | 5,98E-03                |
| 0,95                      | 5618,85                  | 1,95               | 3280,00              | 0,98 | 6730,80       | 6,01E-03                |
| 0,98                      | 5879,28                  | 2,04               | 3290,00              | 0,98 | 6759,82       | 6,03E-03                |
| 1,02                      | 6138                     | 2,13               | 3290,00              | 0,98 | 6780,87       | 6,05E-03                |
| 1.06                      | 6394.13                  | 2.22               | 3290.00              | 0.98 | 6808.05       | 6.08E-03                |

| Tempo<br>acumulado<br>(h) | Volume<br>acumulado (ml) | Volume<br>de poros | CE medida<br>(uS/cm) | C/C0 | Vazão (cm³/h) | K <sub>sat</sub> (cm/s) |
|---------------------------|--------------------------|--------------------|----------------------|------|---------------|-------------------------|
| 0,00                      | -                        | -                  | -                    | -    | -             | -                       |
| 0,16                      | 262,3                    | 0,10               | 49,50                | 0,00 | 1773,12       | 2,05E-03                |
| 0,30                      | 514,77                   | 0,20               | 44,50                | 0,00 | 1841,28       | 2,12E-03                |
| 0,44                      | 777,37                   | 0,30               | 41,50                | 0,00 | 1884,08       | 2,17E-03                |
| 0,57                      | 1028,14                  | 0,40               | 44,50                | 0,00 | 1913,57       | 2,21E-03                |
| 0,70                      | 1285,77                  | 0,50               | 178,50               | 0,02 | 1937,30       | 2,24E-03                |
| 0,82                      | 1538,34                  | 0,59               | 1173,50              | 0,13 | 1955,78       | 2,26E-03                |
| 0,95                      | 1790,72                  | 0,69               | 2975,00              | 0,32 | 1973,13       | 2,28E-03                |
| 1,07                      | 2045,06                  | 0,79               | 4145,00              | 0,45 | 1987,26       | 2,29E-03                |
| 1,20                      | 2298,61                  | 0,89               | 4945,00              | 0,54 | 2000,98       | 2,31E-03                |
| 1,32                      | 2549,22                  | 0,98               | 5569,50              | 0,61 | 2012,45       | 2,32E-03                |
| 1,45                      | 2805,46                  | 1,08               | 6150,00              | 0,68 | 2023,83       | 2,34E-03                |
| 1,58                      | 3066,28                  | 1,18               | 6495,00              | 0,71 | 2034,28       | 2,35E-03                |
| 1,70                      | 3318,39                  | 1,28               | 6895,00              | 0,76 | 2043,24       | 2,36E-03                |
| 1,83                      | 3574,13                  | 1,38               | 7215,00              | 0,79 | 2052,29       | 2,37E-03                |
| 1,95                      | 3822,05                  | 1,47               | 7460,50              | 0,82 | 2060,13       | 2,38E-03                |
| 2,07                      | 4073,47                  | 1,57               | 7485,00              | 0,82 | 2067,52       | 2,39E-03                |
| 2,20                      | 4338,24                  | 1,67               | 7815,00              | 0,86 | 2075,09       | 2,39E-03                |
| 2,33                      | 4590,22                  | 1,77               | 7945,00              | 0,87 | 2082,25       | 2,40E-03                |
| 2,45                      | 4844,5                   | 1,87               | 7885,00              | 0,87 | 2088,53       | 2,41E-03                |
| 2,57                      | 5099,89                  | 1,96               | 8045,00              | 0,89 | 2094,53       | 2,42E-03                |
| 2,70                      | 5358,22                  | 2,06               | 8235,00              | 0,91 | 2100,75       | 2,42E-03                |
| 2,82                      | 5608,51                  | 2,16               | 8255,00              | 0,91 | 2106,23       | 2,43E-03                |
| 2,94                      | 5855,56                  | 2,26               | 8285,00              | 0,91 | 2111,51       | 2,44E-03                |
| 3,07                      | 6106,92                  | 2,35               | 8350,00              | 0,92 | 2117,00       | 2,44E-03                |
| 3,19                      | 6363,34                  | 2,45               | 8428,50              | 0,93 | 2121,87       | 2,45E-03                |
| 3,31                      | 6625,45                  | 2,55               | 8595,00              | 0,95 | 2126,58       | 2,45E-03                |
| 3,44                      | 6893,73                  | 2,65               | 8405,00              | 0,93 | 2131,50       | 2,46E-03                |
| 3,56                      | 7146,72                  | 2,75               | 8619,50              | 0,95 | 2135,89       | 2,46E-03                |
| 3,69                      | 7411,18                  | 2,85               | 8565,00              | 0,94 | 2140,49       | 2,47E-03                |

Tabela 33. Dados experimentais dos ensaios de coluna do CP 6A4.

Tabela 34. Dados experimentais dos ensaios de coluna do CP 6A5.

| Tempo<br>acumulado<br>(h) | Volume<br>acumulado (ml) | Volume<br>de poros | CE medida<br>(uS/cm) | C/C0 | Vazão (cm³/h) | K <sub>sat</sub> (cm/s) |
|---------------------------|--------------------------|--------------------|----------------------|------|---------------|-------------------------|
| 0,00                      | -                        | -                  | -                    | -    | -             | -                       |
| 0,36                      | 250,24                   | 0,10               | 57,50                | 0,00 | 872,58        | 1,03E-03                |
| 0,62                      | 482,36                   | 0,19               | 34,00                | 0,00 | 1145,11       | 1,35E-03                |
| 0,83                      | 728,58                   | 0,28               | 59,50                | 0,00 | 1324,93       | 1,57E-03                |
| 1,06                      | 972,87                   | 0,38               | 232,00               | 0,02 | 1497,29       | 1,77E-03                |
| 1,32                      | 1225,81                  | 0,48               | 836,00               | 0,10 | 1670,86       | 1,97E-03                |
| 1,43                      | 1475,33                  | 0,58               | 1642,50              | 0,19 | 1739,08       | 2,06E-03                |
| 1,54                      | 1727,27                  | 0,67               | 2710,00              | 0,32 | 1804,73       | 2,13E-03                |
| 1,64                      | 1976,42                  | 0,77               | 3940,00              | 0,47 | 1862,41       | 2,20E-03                |
| 1,75                      | 2231,48                  | 0,87               | 4940,00              | 0,59 | 1923,85       | 2,27E-03                |
| 1,86                      | 2482,35                  | 0,97               | 5660,00              | 0,67 | 1983,39       | 2,34E-03                |
| 1,97                      | 2735,88                  | 1,07               | 6160,00              | 0,73 | 2041,20       | 2,41E-03                |
| 2,08                      | 2983,61                  | 1,17               | 6480,00              | 0,77 | 2097,41       | 2,48E-03                |
| 2,19                      | 3235,8                   | 1,26               | 6810,00              | 0,81 | 2152,16       | 2,54E-03                |
| 2,30                      | 3481,75                  | 1,36               | 7030,00              | 0,84 | 2205,55       | 2,61E-03                |
| 2,40                      | 3732,88                  | 1,46               | 7235,00              | 0,86 | 2252,98       | 2,66E-03                |
| 2,51                      | 3991,12                  | 1,56               | 7480,00              | 0,89 | 2304,04       | 2,72E-03                |
| 2,62                      | 4252,95                  | 1,66               | 7600,00              | 0,91 | 2353,98       | 2,78E-03                |
| 2,75                      | 4506,45                  | 1,76               | 7780,00              | 0,93 | 2411,68       | 2,85E-03                |
| 2,83                      | 4757,67                  | 1,86               | 7840,00              | 0,93 | 2446,50       | 2,89E-03                |
| 2,93                      | 5006,97                  | 1,96               | 7900,00              | 0,94 | 2489,35       | 2,94E-03                |
| 3,04                      | 5260,38                  | 2,06               | 7995,00              | 0,95 | 2535,65       | 3,00E-03                |
| 3,14                      | 5516,34                  | 2,16               | 8095,00              | 0,96 | 2577,02       | 3,05E-03                |
| 3,24                      | 5771,33                  | 2,25               | 8065,00              | 0,96 | 2617,73       | 3,09E-03                |
| 3,35                      | 6025,97                  | 2,35               | 8115,00              | 0,97 | 2661,80       | 3,15E-03                |
| 3,45                      | 6277,25                  | 2,45               | 8140,00              | 0,97 | 2701,23       | 3,19E-03                |
| 3,55                      | 6528,38                  | 2,55               | 8305,00              | 0,99 | 2740,10       | 3,24E-03                |
| 3,65                      | 6774,92                  | 2,65               | 8305,00              | 0,99 | 2778,43       | 3,28E-03                |
| 3,74                      | 7019,36                  | 2,74               | 8355,00              | 1,00 | 2812,47       | 3,32E-03                |
| 3,84                      | 7272,89                  | 2,84               | 8385,00              | 1,00 | 2849,82       | 3,37E-03                |

| Tempo acumulado | Volume         | Volume   | CE modido (uS/om) | C/C0 | \/ozão (om3/b) | K (0m/0)      |
|-----------------|----------------|----------|-------------------|------|----------------|---------------|
| (h)             | acumulado (ml) | de poros | CE medida (u3/cm) | 0/00 | vazao (cm%n)   | Nsat (CIII/S) |
| 0,00            | -              | -        | -                 | -    | -              | -             |
| 0,15            | 253,76         | 0,10     | 96,50             | 0,00 | 1888,39        | 2,16E-03      |
| 0,29            | 503,71         | 0,20     | 83,50             | 0,00 | 1655,12        | 1,89E-03      |
| 0,43            | 754,56         | 0,30     | 78,00             | 0,00 | 1529,73        | 1,75E-03      |
| 0,59            | 1004,25        | 0,40     | 86,50             | 0,00 | 1435,95        | 1,64E-03      |
| 0,77            | 1254,99        | 0,50     | 98,00             | 0,00 | 1361,48        | 1,56E-03      |
| 0,97            | 1510,42        | 0,60     | 142,00            | 0,01 | 1300,03        | 1,49E-03      |
| 1,18            | 1761,21        | 0,70     | 291,50            | 0,03 | 1250,07        | 1,43E-03      |
| 1,39            | 2010,01        | 0,80     | 789,50            | 0,10 | 1209,78        | 1,38E-03      |
| 1,60            | 2262,94        | 0,90     | 1641,00           | 0,22 | 1176,21        | 1,34E-03      |
| 1,82            | 2511,55        | 1,00     | 2795,00           | 0,38 | 1146,29        | 1,31E-03      |
| 2,03            | 2760,32        | 1,09     | 3615,00           | 0,50 | 1121,53        | 1,28E-03      |
| 2,25            | 3015,5         | 1,20     | 4335,00           | 0,60 | 1098,68        | 1,26E-03      |
| 2,48            | 3270,55        | 1,30     | 4950,00           | 0,68 | 1077,50        | 1,23E-03      |
| 2,71            | 3529,25        | 1,40     | 5585,00           | 0,77 | 1058,56        | 1,21E-03      |
| 2,94            | 3779,63        | 1,50     | 5895,00           | 0,82 | 1041,45        | 1,19E-03      |
| 3,17            | 4031,64        | 1,60     | 6135,00           | 0,85 | 1025,88        | 1,17E-03      |
| 3,40            | 4286,2         | 1,70     | 6235,00           | 0,86 | 1011,61        | 1,16E-03      |
| 3,64            | 4534,98        | 1,80     | 6490,00           | 0,90 | 997,90         | 1,14E-03      |
| 3,88            | 4796,16        | 1,90     | 6615,00           | 0,92 | 985,24         | 1,13E-03      |
| 4,12            | 5047,09        | 2,00     | 6725,00           | 0,93 | 973,49         | 1,11E-03      |
| 4,36            | 5297,66        | 2,10     | 6855,00           | 0,95 | 962,52         | 1,10E-03      |
| 4,61            | 5550,26        | 2,20     | 6995,00           | 0,97 | 951,85         | 1,09E-03      |
| 4,85            | 5799,66        | 2,30     | 7005,00           | 0,97 | 942,24         | 1,08E-03      |
| 5,10            | 6055,4         | 2,40     | 7080,00           | 0,98 | 932,81         | 1,07E-03      |
| 5,35            | 6305,17        | 2,50     | 7165,00           | 1,00 | 923,93         | 1,06E-03      |
| 5,59            | 6547,12        | 2,59     | 7235,00           | 1,00 | 915,86         | 1,05E-03      |
| 5,81            | 6792,91        | 2,69     | 7260,00           | 1,01 | 908,81         | 1,04E-03      |
| 6,01            | 7048,38        | 2,79     | 7295,00           | 1,01 | 902,68         | 1,03E-03      |
| 6,21            | 7309,04        | 2,90     | 7345,00           | 1,02 | 896,79         | 1,03E-03      |

Tabela 35. Dados experimentais dos ensaios de coluna do CP 6A6.

Tabela 36. Dados experimentais dos ensaios de coluna do CP 7A1.

| Tempo<br>acumulado (h) | Volume<br>acumulado (ml) | Volume<br>de poros | CE medida (uS/cm) | C/C0 | Vazão (cm³/h) | K <sub>sat</sub> (cm/s) |
|------------------------|--------------------------|--------------------|-------------------|------|---------------|-------------------------|
| -                      | -                        | -                  | -                 | -    | -             | -                       |
| 0,09                   | 262,16                   | 0,10               | 193,50            | 0,01 | 3462,16       | 4,08E-03                |
| 0,16                   | 520,52                   | 0,20               | 180,50            | 0,00 | 3760,05       | 4,43E-03                |
| 0,22                   | 767,43                   | 0,29               | 166,50            | 0,00 | 3953,41       | 4,66E-03                |
| 0,28                   | 1025,13                  | 0,39               | 161,50            | 0,00 | 4111,21       | 4,85E-03                |
| 0,34                   | 1276,17                  | 0,48               | 212,00            | 0,01 | 4230,71       | 4,99E-03                |
| 0,40                   | 1526,38                  | 0,57               | 551,00            | 0,09 | 4334,35       | 5,11E-03                |
| 0,46                   | 1776,93                  | 0,67               | 1041,50           | 0,21 | 4422,12       | 5,22E-03                |
| 0,51                   | 2024,23                  | 0,76               | 1510,00           | 0,32 | 4500,02       | 5,31E-03                |
| 0,57                   | 2276,83                  | 0,86               | 1977,00           | 0,43 | 4573,42       | 5,39E-03                |
| 0,63                   | 2529,86                  | 0,95               | 2303,50           | 0,51 | 4637,97       | 5,47E-03                |
| 0,68                   | 2789,97                  | 1,05               | 2583,00           | 0,58 | 4697,29       | 5,54E-03                |
| 0,74                   | 3045,37                  | 1,15               | 2875,00           | 0,65 | 4752,98       | 5,61E-03                |
| 0,79                   | 3301,24                  | 1,24               | 3195,00           | 0,72 | 4803,97       | 5,67E-03                |
| 0,84                   | 3555,91                  | 1,34               | 3400,50           | 0,77 | 4850,89       | 5,72E-03                |
| 0,90                   | 3805,75                  | 1,43               | 3640,00           | 0,83 | 4895,17       | 5,77E-03                |
| 0,95                   | 4063,65                  | 1,53               | 3690,00           | 0,84 | 4938,43       | 5,82E-03                |
| 1,00                   | 4319,41                  | 1,63               | 3780,00           | 0,86 | 4977,78       | 5,87E-03                |
| 1,05                   | 4582,16                  | 1,73               | 3865,00           | 0,88 | 5017,29       | 5,92E-03                |
| 1,10                   | 4836,19                  | 1,82               | 3955,00           | 0,90 | 5053,39       | 5,96E-03                |
| 1,16                   | 5098,32                  | 1,92               | 3945,00           | 0,90 | 5089,22       | 6,00E-03                |
| 1,21                   | 5353,32                  | 2,02               | 4015,00           | 0,92 | 5121,90       | 6,04E-03                |
| 1,26                   | 5616,08                  | 2,11               | 4110,00           | 0,94 | 5155,03       | 6,08E-03                |
| 1,31                   | 5871,3                   | 2,21               | 4162,50           | 0,95 | 5185,83       | 6,12E-03                |
| 1,36                   | 6132,9                   | 2,31               | 4275,00           | 0,98 | 5216,13       | 6,15E-03                |
| 1,41                   | 6390,59                  | 2,41               | 4280,00           | 0,98 | 5245,17       | 6,19E-03                |
| 1,46                   | 6648,22                  | 2,50               | 4250,00           | 0,97 | 5273,03       | 6,22E-03                |
| 1,51                   | 6903,24                  | 2,60               | 4305,00           | 0,99 | 5300,24       | 6,25E-03                |
| 1,56                   | 7159,86                  | 2,70               | 4350,00           | 1,00 | 5325,97       | 6,28E-03                |
| 1,61                   | 7429,39                  | 2,80               | 4350,00           | 1,00 | 5353,00       | 6,31E-03                |

| Tempo<br>acumulado (h) | Volume<br>acumulado (ml) | Volume de poros | CE medida<br>(uS/cm) | C/C0   | Vazão (cm <sup>3</sup> /h) | K <sub>sat</sub> (cm/s) |
|------------------------|--------------------------|-----------------|----------------------|--------|----------------------------|-------------------------|
| 0,00                   | 0                        | 0               | 0                    | 0,0000 | 0                          | 0,00E+00                |
| 0,07                   | 260,22                   | 0,10            | 106,00               | 0,00   | 4900,79                    | 5,79E-03                |
| 0,12                   | 518,26                   | 0,19            | 99,50                | 0,00   | 5248,00                    | 6,20E-03                |
| 0,16                   | 778,71                   | 0,29            | 96,00                | 0,00   | 5443,29                    | 6,43E-03                |
| 0,20                   | 1041,04                  | 0,39            | 93,00                | 0,00   | 5599,76                    | 6,62E-03                |
| 0,25                   | 1301,41                  | 0,48            | 89,50                | 0,00   | 5760,72                    | 6,81E-03                |
| 0,29                   | 1558,03                  | 0,58            | 151,50               | 0,01   | 5870,33                    | 6,94E-03                |
| 0,33                   | 1817,35                  | 0,67            | 498,50               | 0,09   | 5967,50                    | 7,05E-03                |
| 0,37                   | 2075,3                   | 0,77            | 1368,50              | 0,27   | 6054,80                    | 7,16E-03                |
| 0,41                   | 2337,57                  | 0,87            | 2560,00              | 0,53   | 6134,25                    | 7,25E-03                |
| 0,45                   | 2600,8                   | 0,97            | 3225,00              | 0,67   | 6207,21                    | 7,34E-03                |
| 0,50                   | 2867                     | 1,06            | 3600,00              | 0,75   | 6290,82                    | 7,43E-03                |
| 0,54                   | 3130,21                  | 1,16            | 3925,00              | 0,82   | 6352,61                    | 7,51E-03                |
| 0,58                   | 3396,87                  | 1,26            | 4060,00              | 0,85   | 6410,52                    | 7,58E-03                |
| 0,63                   | 3655,5                   | 1,36            | 4270,00              | 0,89   | 6478,20                    | 7,66E-03                |
| 0,67                   | 3912,04                  | 1,45            | 4420,00              | 0,92   | 6529,05                    | 7,72E-03                |
| 0,71                   | 4171,8                   | 1,55            | 4435,00              | 0,93   | 6577,31                    | 7,77E-03                |
| 0,75                   | 4430,74                  | 1,64            | 4560,00              | 0,95   | 6623,25                    | 7,83E-03                |
| 0,79                   | 4685,25                  | 1,74            | 4560,00              | 0,95   | 6667,10                    | 7,88E-03                |
| 0,83                   | 4947,91                  | 1,84            | 4535,00              | 0,95   | 6709,05                    | 7,93E-03                |
| 0,88                   | 5206,91                  | 1,93            | 4535,00              | 0,95   | 6759,08                    | 7,99E-03                |
| 0,92                   | 5465,07                  | 2,03            | 4655,00              | 0,97   | 6797,34                    | 8,03E-03                |
| 0,96                   | 5721,89                  | 2,12            | 4685,00              | 0,98   | 4900,79                    | 5,79E-03                |
| 1,00                   | 5980,92                  | 2,22            | 4700,00              | 0,98   | 5248,01                    | 6,20E-03                |
| 1,04                   | 6237,88                  | 2,32            | 4740,00              | 0,99   | 5443,29                    | 6,43E-03                |
| 1,08                   | 6497,61                  | 2,41            | 4745,00              | 0,99   | 6937,18                    | 8,20E-03                |
| 1,12                   | 6755,06                  | 2,51            | 4775,00              | 1,00   | 6969,30                    | 8,24E-03                |
| 1,17                   | 7009,91                  | 2,60            | 4755,00              | 0,99   | 7008,06                    | 8,28E-03                |
| 1,21                   | 7267,1                   | 2,70            | 4755,00              | 0,99   | 7038,04                    | 8,32E-03                |
| 1,25                   | 7534,64                  | 2,80            | 4780,00              | 1,00   | 7067,17                    | 8,35E-03                |

Tabela 37. Dados experimentais dos ensaios de coluna do CP 7A2.

Tabela 38. Dados experimentais dos ensaios de coluna do CP7A3.

| Tempo         | Volume         | Volume   | CE medida | C/C0 | \/o==== (o===3/b) | K (am/a)                  |
|---------------|----------------|----------|-----------|------|-------------------|---------------------------|
| acumulado (h) | acumulado (ml) | de poros | (uS/cm)   | 0/00 | vazao (cm%n)      | K <sub>sat</sub> (CIII/S) |
| 0,00          | 0,00           | 0,00     | -         | 0,00 | 0,00              | 0,00                      |
| 0,09          | 250,86         | 0,09     | 111,00    | 0,00 | 3526,49           | 4,16E-03                  |
| 0,16          | 503,75         | 0,19     | 121,00    | 0,00 | 3692,61           | 4,35E-03                  |
| 0,22          | 755,34         | 0,28     | 122,50    | 0,00 | 3787,89           | 4,47E-03                  |
| 0,27          | 1007,47        | 0,38     | 138,50    | 0,01 | 3850,46           | 4,54E-03                  |
| 0,33          | 1259,74        | 0,47     | 295,50    | 0,04 | 3912,78           | 4,61E-03                  |
| 0,39          | 1511,99        | 0,57     | 701,00    | 0,13 | 3965,42           | 4,68E-03                  |
| 0,44          | 1765,38        | 0,66     | 1112,50   | 0,22 | 4003,87           | 4,72E-03                  |
| 0,50          | 2017,23        | 0,76     | 1590,00   | 0,32 | 4045,03           | 4,77E-03                  |
| 0,56          | 2264,98        | 0,85     | 2305,00   | 0,48 | 4081,87           | 4,81E-03                  |
| 0,62          | 2515,17        | 0,95     | 2970,00   | 0,62 | 4115,24           | 4,85E-03                  |
| 0,68          | 2769,13        | 1,04     | 3705,00   | 0,78 | 4145,76           | 4,89E-03                  |
| 0,74          | 3014,14        | 1,13     | 3865,00   | 0,82 | 4173,90           | 4,92E-03                  |
| 0,80          | 3261,22        | 1,23     | 4210,00   | 0,89 | 4200,02           | 4,95E-03                  |
| 0,86          | 3512,83        | 1,32     | 4385,00   | 0,93 | 4224,39           | 4,98E-03                  |
| 0,94          | 3768,82        | 1,42     | 4370,00   | 0,93 | 4254,55           | 5,02E-03                  |
| 1,01          | 4021,47        | 1,51     | 4311,50   | 0,91 | 4279,07           | 5,05E-03                  |
| 1,08          | 4277,55        | 1,61     | 4430,00   | 0,94 | 4302,07           | 5,07E-03                  |
| 1,15          | 4532,2         | 1,71     | 4562,50   | 0,97 | 4323,74           | 5,10E-03                  |
| 1,22          | 4784,12        | 1,80     | 4574,50   | 0,97 | 4344,23           | 5,12E-03                  |
| 1,30          | 5036,97        | 1,90     | 4655,00   | 0,99 | 4366,36           | 5,15E-03                  |
| 1,37          | 5292,63        | 1,99     | 4670,00   | 0,99 | 4384,72           | 5,17E-03                  |
| 1,44          | 5542,66        | 2,09     | 4700,00   | 1,00 | 4402,23           | 5,19E-03                  |
| 1,51          | 5796,85        | 2,18     | 4680,00   | 0,99 | 4418,98           | 5,21E-03                  |
| 1,58          | 6052,79        | 2,28     | 4690,00   | 1,00 | 4435,03           | 5,23E-03                  |
| 1,65          | 6305,71        | 2,37     | 4690,00   | 1,00 | 4450,44           | 5,25E-03                  |
| 1,73          | 6557,9         | 2,47     | 4710,00   | 1,00 | 4467,32           | 5,27E-03                  |
| 1,80          | 6811,22        | 2,56     | 4720,00   | 1,00 | 4481,52           | 5,29E-03                  |
| 1,87          | 7063,43        | 2,66     | 4710,00   | 1,00 | 4495,22           | 5,30E-03                  |
| 1,94          | 7319,61        | 2,76     | 4710,00   | 1,00 | 4508,46           | 5,32E-03                  |



Figura 118. Variação de velocidade nos ensaios de coluna (1A - AP-O); (a) CP 1A2; (b) CP 1A3.



Figura 119. Variação de velocidade nos ensaios de coluna (3A - AP-S); (a) CP 3A1; (b) CP 3A2; (C) CP 3A3.



Figura 120. Variação de velocidade nos ensaios de coluna (4A - AP-E); (a) CP 4A1; (b) CP 4A2; (C) CP 4A3.



Figura 121. Variação de velocidade nos ensaios de coluna (4B - AP-E); (a) CP 4B1; (b) CP 4B2; (C) CP 4B3.



Figura 122. Variação de velocidade nos ensaios de coluna (6A - AP-FZB); (a) CP 6A1; (b) CP 6A2; (C) CP 6A3.



Figura 123. Variação de velocidade nos ensaios de coluna (6A - ET-FZB); (a) CP 6A4; (b) CP 6A5; (C) CP 6A6.



Figura 124. Variação de velocidade nos ensaios de coluna (7A - AP-ARIP); (a) CP 7A1; (b) CP 7A2; (C) CP 7A3.