

4 Ensaio de laboratório

Com o objetivo de analisar o comportamento da gasolina ao infiltrar na zona não saturada do solo, simularam-se vazamentos deste fluido através de ensaios de coluna em laboratório. Para representar o meio poroso, foi utilizado um material granular inerte (esferas de vidro) por este não influenciar quimicamente nos resultados dos ensaios de coluna realizados em laboratório. Este fato é uma vantagem, uma vez que não são necessários parâmetros para considerar a interação solo-contaminante, facilitando a simulação dos ensaios com o modelo HSSM e a sua interpretação. A caracterização física deste foi realizada de acordo com as normas técnicas brasileiras. Ainda, foram feitas determinações de curva característica com o método da placa de pressão. O conhecimento das propriedades do material tem a finalidade de fornecer os parâmetros de entrada para o programa HSSM.

Como fluidos contaminantes, foram utilizados gasolina pura e misturada com 20% de etanol (gasolina comercial brasileira). As gasolinas foram caracterizadas quimicamente para determinar a concentração dos constituintes BTEX e o teor de etanol antes e depois dos ensaios. Também foi determinada a densidade e obtida da literatura o valor de viscosidade para ambas as gasolinas, pois são parâmetros importantes para o modelo.

Todos os ensaios foram realizados no Laboratório de Geotecnia e Meio Ambiente da PUC-Rio, com exceção das análises químicas, as quais foram executadas no Departamento de Química da PUC-Rio, no Laboratório de Combustíveis Professora Maria Isabel Pais da Silva.

No presente capítulo, apresentam-se as metodologias e os resultados obtidos para a caracterização física do material granular (análise granulométrica, densidade dos grãos, compactação e curva característica) e a determinação das densidades da água e do etanol utilizados no presente trabalho. Além disso, detalham-se os procedimentos adotados para a execução dos ensaios de coluna e para as análises químicas da gasolina pura e com etanol.

4.1 Caracterização física do material granular

Os ensaios de coluna foram realizados com esferas de vidro fabricadas pela empresa Potters Industrial Ltda. e com especificação do diâmetro médio igual 0,425 mm.

Com a finalidade de se conhecer as propriedades deste material, que representa o meio poroso, foram realizados ensaios de granulometria, densidade dos grãos, compactidade e curva característica. Para este fim, foram utilizadas as normas recomendadas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

4.1.1 Curva granulométrica

Embora o material utilizado nos ensaios de coluna seja de origem industrial e tenha o diâmetro médio dos grãos já especificado pelo fabricante (0,425 mm), decidiu-se realizar o ensaio de peneiramento para a obtenção da curva granulométrica de acordo com a norma NBR 7181/1984, que se mostra na Figura 4.1.

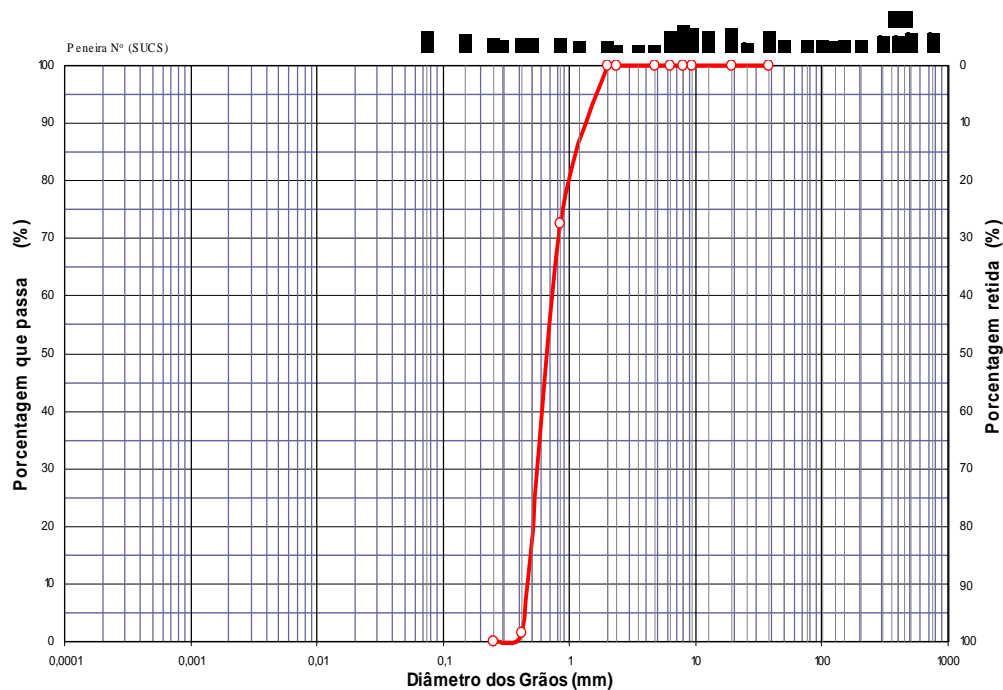


Figura 4.1-Curva granulométrica das esferas de vidro.

A partir da curva granulométrica constata-se que as esferas de vidro possuem diâmetros variáveis, entre 0,25 e 0,84 mm, diferindo um pouco da

especificação fornecida pelo fabricante. Após calcular os coeficientes de curvatura, CC, e de não uniformidade, CNU, o material pode ser classificado segundo o SUCS como uma areia média mal graduada (SP). Na tabela a seguir, mostra-se um resumo das características granulométricas do material.

Tabela 4.1- Resumo das características granulométricas das esferas de vidro.

D₁₀	0,47
D₃₀	0,56
D₆₀	0,70
CC	0,95
CNU	1,50

4.1.2 Densidade dos grãos

A metodologia seguida para obter a densidade dos grãos, G_s , foi a preconizada na norma NBR 6508/1984, obtendo-se o valor de 2,498. Este foi utilizado para determinar os índices de vazios máximo e mínimo do material, como descrito no item a seguir.

4.1.3 Compacidade

Os índices de vazios máximo e mínimo do material utilizado neste estudo foram determinados através do ensaio de compacidade seguindo o procedimento das normas NBR 12004/1990 e 12051/1991 respectivamente. O índice de vazios mínimo e máximo são respectivamente 0,35 e 0,64.

Nos ensaios de coluna, o índice de vazios para o material sem compactação variou entre 0,60 e 0,63. Com estes valores foi possível dizer qual o estado do material nos ensaios de coluna e determinar a porosidade do meio poroso através da seguinte relação:

$$\eta = \frac{e}{1+e} \quad (4.1)$$

4.2 Curva característica

A análise do fluxo em solos não saturados é mais complexa do que em solos saturados, pelo fato de que tanto o teor de umidade, θ , como a permeabilidade, k , serem funções da carga de pressão, ψ , como foi explicado no Capítulo 2.

A relação $\theta - \psi$, também denominada curva de retenção ou característica, foi determinada para as esferas de vidro com o método da placa de pressão. A curva foi obtida para a o processo de drenagem do corpo de prova.

O equipamento utilizado foi desenvolvido por Carrillo (1994) na PUC-Rio e se apresenta na Figura 4.2. Este é constituído basicamente de três partes: 1) a tampa, que possui uma válvula para a pressurização do ar dentro da câmara; 2) o cilindro, que forma o corpo da câmara provido de anéis de vedação (*O-rings*) em suas extremidades para garantir a estanqueidade do conjunto, com a capacidade de suportar pressões da ordem de 1000 kPa; 3) a base, na qual encontra-se acoplado um disco cerâmico poroso de alto valor de entrada de ar, que por sua vez está apoiado nas ranhuras que formam a câmara de água, localizada logo abaixo do disco.

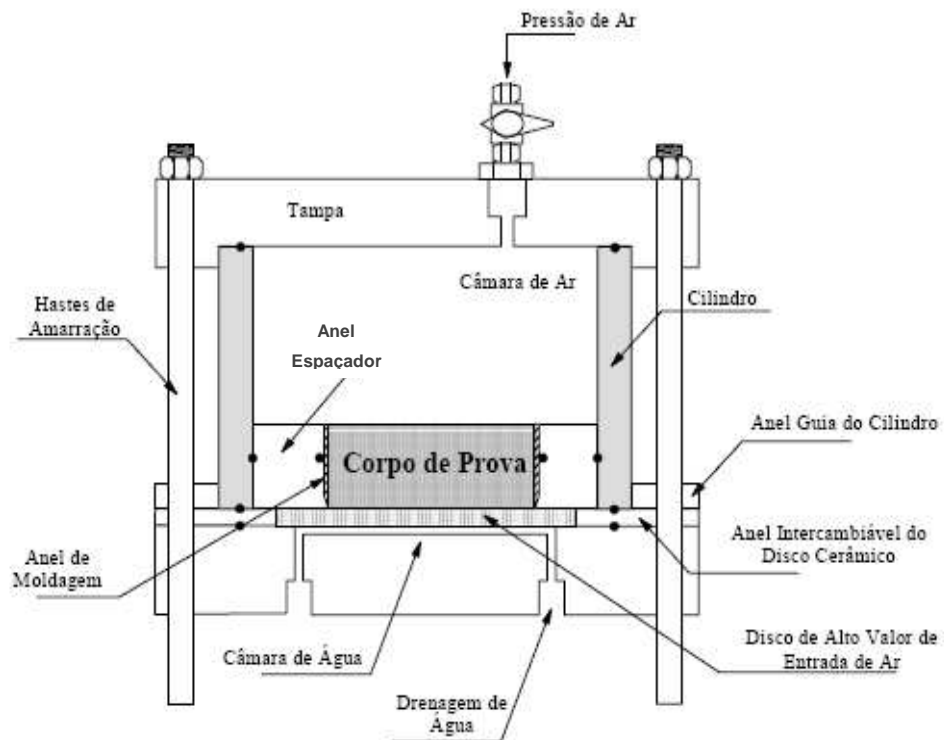


Figura 4.2-Equipamento de Placa de Pressão (Carrillo, 1994 *apud* Carrillo, 2000)

A câmara de água encontra-se conectada a um dispositivo de medição de vazão por intermédio de uma saída localizada na base, a qual também serve para a aplicação de contrapressão.

As esferas de vidro são colocadas no anel de moldagem com diâmetro de 7,65 cm e altura de 2,0 cm e posteriormente saturadas. Em seguida, aplica-se uma sucção na base da amostra, deixando a câmara de ar sob pressão atmosférica e mede-se a variação de volume de água, devido à drenagem dos poros, fazendo-se leituras seguidas ao longo do tempo até que a sucção aplicada se equilibre com a pressão capilar no corpo de prova e a drenagem cesse. A sucção foi aplicada por diferença de pressão ao se mover o nível com pressão atmosférica no medidor de volume de água e o nível tomado como referência na amostra. Quando se atinge a pressão de equilíbrio, calcula-se a umidade volumétrica do material, em função do volume de água drenado, obtendo-se um ponto da curva característica, pressão aplicada *versus* umidade volumétrica ou saturação.

Para se definir a curva é necessário repetir o procedimento acima descrito para diferentes pressões. Com isso, tem-se a variação da umidade volumétrica em função da pressão capilar, que é denominada a curva de retenção do solo ou curva característica. Foram realizados quatro ensaios em corpos de prova diferentes para a definição da curva característica do material granular, com cargas de pressão variando somente entre 0 e 40 cm de coluna de água, pois acima destas, o material, aparentemente, atingia a saturação residual. O ajuste dos dados dos ensaios foi realizado com o programa RETC (van Genuchten *et al.*, 1991), utilizando o modelo de Brooks e Corey (1964). Os resultados são apresentados na Figura 4.3.

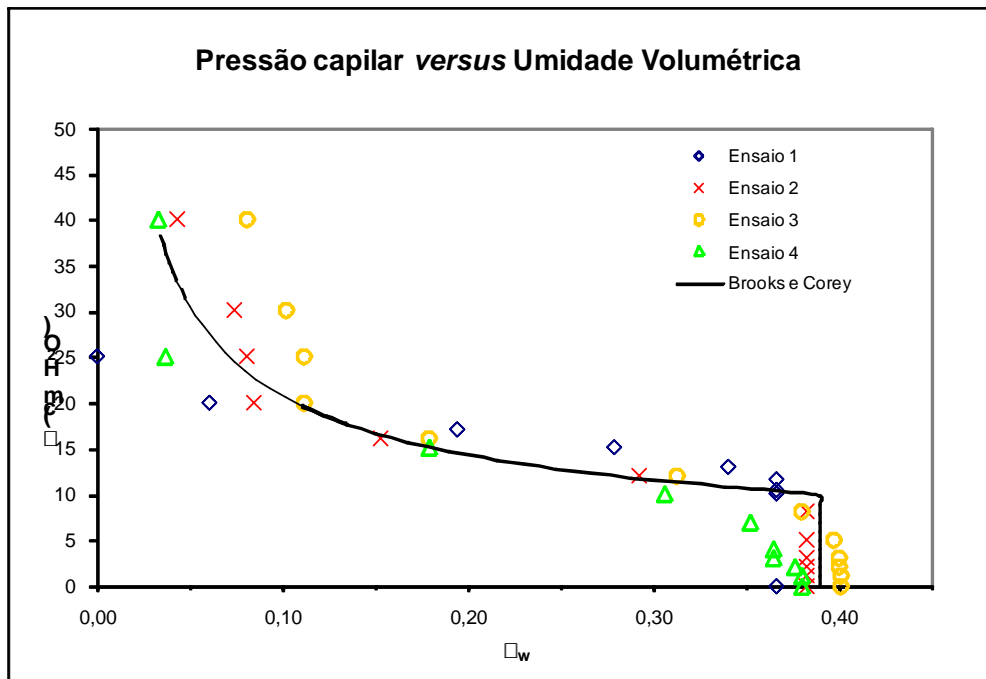


Figura 4.3-Curva característica de 4 amostras e ajuste dos dados com o modelo de Brooks e Corey.

Na Tabela 4.2, mostram-se os dados dos corpos de prova e os parâmetros obtidos. O ajuste dos dados do ensaio foi efetuado para cada ensaio separadamente (Ensaio 1, 2, 3 e 4) e com todos os pontos ao mesmo tempo. Verifica-se que os parâmetros λ (índice de distribuição dos poros) e h_{ce} (pressão de entrada de ar) apresentaram maior variação, que eventualmente pode ser justificada pela dificuldade de se moldar corpos de prova com as mesmas características para todos.

Tabela 4.2-Parâmetros obtidos com o ajuste dos pontos utilizando o programa RETC.

	ENSAIO 1	ENSAIO 2	ENSAIO 3	ENSAIO 4	ENSAIOS 1, 2, 3 e 4
λ	4,30	1,93	1,51	6,97	1,92
h_{ce} (cm)	14,23	10,30	10,01	13,36	11,16
η	0,37	0,38	0,40	0,38	0,39
θ_r	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00
θ_s	0,37	0,38	0,40	0,38	0,38

λ : Índice de distribuição do tamanho dos poros.

h_{ce} : Pressão de entrada de ar [cm].

η : Porosidade.

θ_r : Umidade volumétrica residual [$\text{cm}^3 / \text{cm}^3$].

θ_s : Umidade volumétrica saturada [$\text{cm}^3 / \text{cm}^3$].

Portanto, os parâmetros da curva característica utilizados no modelo de infiltração foram os relativos ao ajuste da curva com todos os pontos obtidos nos ensaios.

4.3 Densidade e viscosidade dos fluidos

As densidades da gasolina pura e com etanol a 25 °C foram determinadas no Laboratório de Química da PUC-Rio, obtendo-se valores de 0,7727 Mg/m³ e 0,7529 Mg/m³ respectivamente. Já as densidades do etanol e da água, ambas a 21 °C foram extraídas do trabalho de Oliveira (1997) e são respectivamente 0,784 Mg/m³ e 0,996 Mg/m³.

As viscosidades dinâmicas das gasolinas utilizadas nos ensaios de coluna foram extraídas da literatura. Para a gasolina pura a 20 °C tem-se que a viscosidade varia de 0,37 a 0,44 Cp (API, 1993) e da gasolina com etanol de 0,60 a 0,70 Cp (Silva, 2007). Valores para gasolinas classificadas como a, b e c variam entre 0,4 e 0,88 Cp (Engineeringtoolbox). No entanto, estes valores podem variar bastante em função da composição do combustível e da temperatura em que é medida.

4.4 Ensaio de coluna

Os ensaios foram executados no Laboratório de Geotecnia da PUC-Rio, utilizando-se colunas de vidro para simular o fluxo e o transporte, em uma dimensão, da gasolina pura e com etanol na zona não saturada, como também, comparar a massa dos constituintes do grupo BTEX retida no meio poroso para ambas as gasolinas.

Os resultados destes ensaios serviram para avaliar o modelo do programa HSSM e o implementado para considerar a adição de etanol na gasolina.

Os ensaios de coluna consistem na injeção de gasolina através de um frasco de Mariotte para manter uma carga constante de contaminante na

superfície do meio poroso, que se apresenta previamente com uma saturação de água na capacidade de campo, e na coleta do efluente, que drena pela base da coluna, para ser analisado quimicamente.

4.4.1

Metodologia dos ensaios de coluna

Primeiramente, foram realizados diversos ensaios em colunas de vidro de 20 cm de comprimento e 5,6 cm de diâmetro com um material granular de menor diâmetro (0,32 mm) do que o apresentado no item 4.1.

A coluna possui um disco de vidro poroso para a sustentação das esferas de vidro, cuja permeabilidade medida, utilizando-se a coluna como um permeâmetro de carga constante, foi da ordem de $7,08 \times 10^{-2}$ cm/s. Já a permeabilidade das esferas na condição de índice de vazios máximo obtida em laboratório foi de aproximadamente $1,47 \times 10^{-2}$ cm/s. Embora a permeabilidade da placa seja maior, ainda foram executados furos diametralmente distribuídos na mesma para incrementar a permeabilidade e não constituir um obstáculo ao fluxo de gasolina.

Os ensaios procederam, inicialmente, com o preenchimento da coluna com esferas de vidro até a altura de 17 cm, vertendo o material sem executar nenhuma vibração para densificar o mesmo. Em seguida, saturou-se o material percolando água destilada, impondo um fluxo vertical ascendente lento, para permitir a expulsão do ar presente no meio poroso. Saturado o material, permitiu-se a drenagem por gravidade do mesmo para se atingir uma condição de saturação de água próxima da capacidade de campo. Porém, verificou-se que o meio poroso apresentava uma distribuição não uniforme de saturação, que podia ser visualizada pela diferença de cor das diferentes regiões que apresentavam mais água. Tentou-se densificar o material para verificar se desta forma reduziria essa não uniformidade da saturação de água na coluna, mas não se obteve êxito. Ainda assim, alguns ensaios com injeção de 250 cm³ de gasolina foram executados, todavia, observou-se também, que o meio poroso apresentava uma saturação não uniforme de gasolina após a infiltração e a drenagem.

Assim, tomou-se a decisão de trocar o material granular de 0,32 mm por outro de maior diâmetro, 0,425 mm, para verificar a influência da granulometria. No entanto, após o procedimento de saturação do meio poroso com água e um longo período de drenagem, ainda observava-se uma camada de material na base com maior retenção de água (Figura 4.4). Essa camada, de mais ou menos

3 cm, representava quase 20% do volume do material dentro da coluna e deveria ser drenada para execução do ensaio de coluna, uma vez que a gasolina (menos densa do que a água) se acumularia acima desta região saturada e não drenaria conforme desejado para as análises químicas.

Para drenar a franja de água presente na coluna foi aplicada uma sucção com uma bomba de vácuo (Figura 4.5). Entretanto, concluiu-se que a aplicação de sucção no material estava reduzindo quase por completa a saturação de água em toda a coluna, que se encontrava retida na capacidade de campo, alterando a condição inicial desejada.

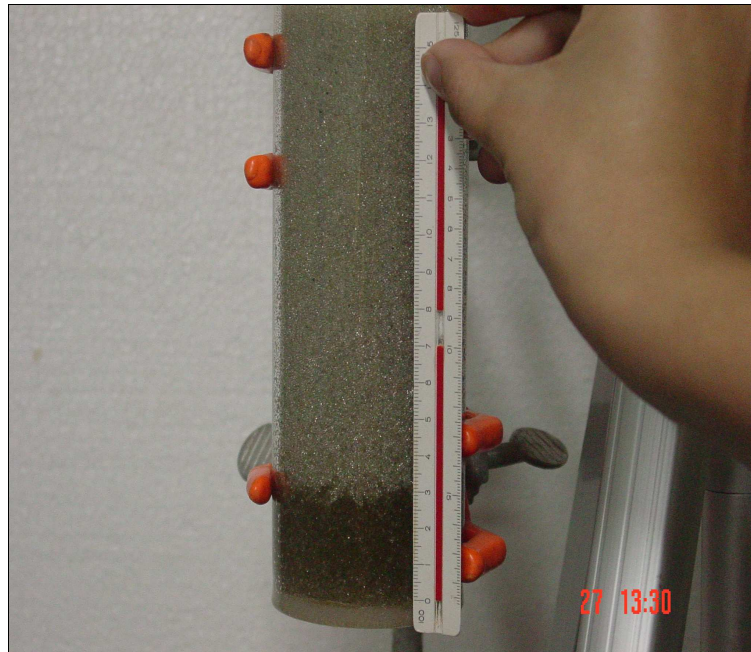


Figura 4.4- Saturação de água retida na coluna após longo período de drenagem.

Adicionalmente aos fatos anteriormente mencionados, a infiltração da gasolina mostrou-se muito rápida, impossibilitando a visualização do comportamento do contaminante durante o ensaio neste tamanho reduzido da coluna.

Devido à rápida infiltração, decidiu-se aumentar o comprimento da coluna, passando a ser de 60 cm e diâmetro de 5,4 cm. Nesta, colocou-se uma tela de aço com malha de abertura de 0,40 mm na base para sustentar o material granular (Figura 4.6). O novo comprimento da coluna mostrou-se mais adequado, pois permitiu ensaios mais prolongados e de fácil acompanhamento da infiltração.



Figura 4.5- Aplicação de sucção na base da coluna para reduzir a saturação da camada inferior.



Figura 4.6- Apresentação da coluna de ensaio e da malha colocada na base para sustentar o material.

Desta vez, os ensaios procederam, primeiramente, com o preenchimento da coluna com esferas de vidro até a altura de 57 cm, apenas vertendo estas e

sem executar nenhuma vibração para densificar o material. A coluna era pesada antes e depois de ser preenchida para se obter o peso de material na coluna e assim, determinar a porosidade e o índice de vazios.

Em seguida, saturava-se o material percolando água destilada, impondo um fluxo vertical ascendente, para permitir a expulsão do ar presente no meio poroso.

A coluna saturada foi utilizada como um permeâmetro de carga constante para medir a permeabilidade saturada à água. Nesta foi mantida uma carga constante de 2 cm no topo e mediu-se uma permeabilidade média de 0,30 cm/s. Após essa determinação, deixava-se drenar a água por gravidade até que não se observasse mais fluxo pela base, com o objetivo de ter um meio poroso com saturação de água próxima da capacidade de campo.

Ao final da drenagem, notou-se como apresentado na Figura 4.7, que sempre permanecia nas colunas uma camada de material, na base, com maior saturação (observado visualmente pela diferença de cor da camada). Como solução para eliminar esta saturação, optou-se por aplicar uma sucção na base da coluna com um recipiente contendo areia totalmente sem umidade, até que toda a camada mais saturada drenasse. A areia seca em contato com o material saturado aplica uma sucção na base e faz com que a água em excesso nesta camada drene (Figura 4.8). Como já mencionado anteriormente, a existência desta camada saturada com água na base da coluna era um empecilho para o ensaio. O procedimento explicado foi o mais adequado entre outras tentativas, pois se apresentava mais fácil à execução e permitia a padronização para todos os ensaios.

Com o conhecimento do peso de material e de água dentro da coluna e das dimensões da mesma, foram calculados os índices físicos como: peso específico, porosidade, índice de vazios e saturação média de água. Estes foram determinados antes do ensaio de contaminação.

Após essas etapas, graduou-se a coluna com marcas de 5 em 5 cm para se poder acompanhar, por meio de filmagens com uma câmera digital, o avanço da frente de saturação.

O procedimento, acima descrito para a coluna de 60 cm de comprimento, foi repetido para todos os ensaios.



Figura 4.7- Camada de material na base com maior saturação.



Figura 4.8- Coluna em contato com areia seca para drenar a camada inferior de material.

A contaminação da coluna foi feita tanto com gasolina pura como misturada com etanol (gasolina comercial) para permitir a comparação do comportamento de ambas. Foi adicionado um volume de 500 cm³, através de um permeâmetro de capacidade de 1000 cm³, para permitir que o ensaio fosse realizado simulando um vazamento de combustível, onde o volume derramado se acumula na superfície do solo mantendo uma carga constante igual a 2 cm (Vargas, 2007). O valor da carga constante foi estimado para ser representativo de um derramamento de gasolina na superfície do solo. O dispositivo para aplicação de carga constante foi adaptado do permeâmetro desenvolvido na Universidade de Guelph e o seu funcionamento tem o mesmo princípio (Figura 4.9) de um frasco de Mariotte.



Figura 4.9- Permeâmetro desenvolvido na PUC-Rio para aplicação de carga constante de contaminante.

O volume injetado (500 cm³) na coluna foi especificado de forma que fosse aproximadamente igual ao volume de vazios, que o tempo de carga constante fosse mensurável para introduzir este parâmetro no modelo e permitisse que

após a infiltração, o efluente fosse suficiente para as análises químicas. Desta forma, aplicou-se uma carga de 2 cm de gasolina no topo da coluna para simular vazamentos com tal condição de contorno (Figura 4.10).

Na base da coluna foi colocada uma proveta graduada para coletar o efluente e permitir a determinação, por diferença entre o volume injetado e o drenado, a quantidade de gasolina que fica retida na coluna. No presente trabalho, o balanço de massa efetuado despreza uma eventual evaporação dos constituintes da gasolina, bem como do etanol.

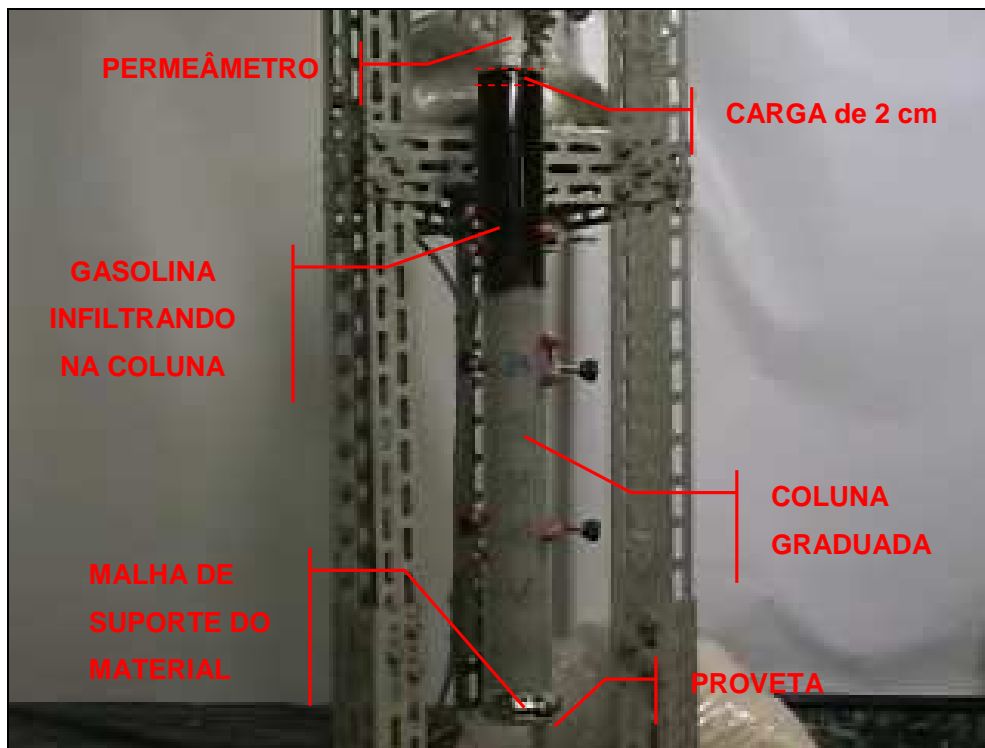


Figura 4.10- Esquema do ensaio de coluna com injeção de gasolina.

Foram realizados 2 ensaios com gasolina pura e 5 com gasolina com etanol, sendo que no último destes (ensaio 5) adicionaram-se dois corantes para melhor visualizar o comportamento da gasolina e do etanol separadamente. Diversos testes foram realizados com os corantes fucsina, sudan azul, cristal violeta e fluoresceína para se definir o corante a ser usado. Desta forma, decidiu-se pelos corantes fluoresceína e sudan azul, pois estes dois apresentaram visualmente melhor distinção das cores após separação das fases. O primeiro, de cor amarela se dissolve somente na água e etanol, enquanto o último, de cor vermelha, somente na gasolina. Assim, quando a gasolina misturada com etanol

entra em contato com a água presente na coluna, pode-se observar facilmente que ocorre a migração e separação do etanol da fase orgânica para a água e o corante de cor amarelo (fluoresceína) se distingue da fase orgânica que fica com uma cor avermelhada (sudán azul). Desta forma, foi possível dizer que o etanol rapidamente particiona para a água e tem o seu fluxo retardado em relação ao da fase orgânica (Figura 4.11). Isto poderia ser explicado pelo fato do tempo necessário para o etanol migrar para a água do meio poroso e aumentar a saturação da fase aquosa, mudando as forças capilares presentes até que não fique mais retido e continue infiltrando.

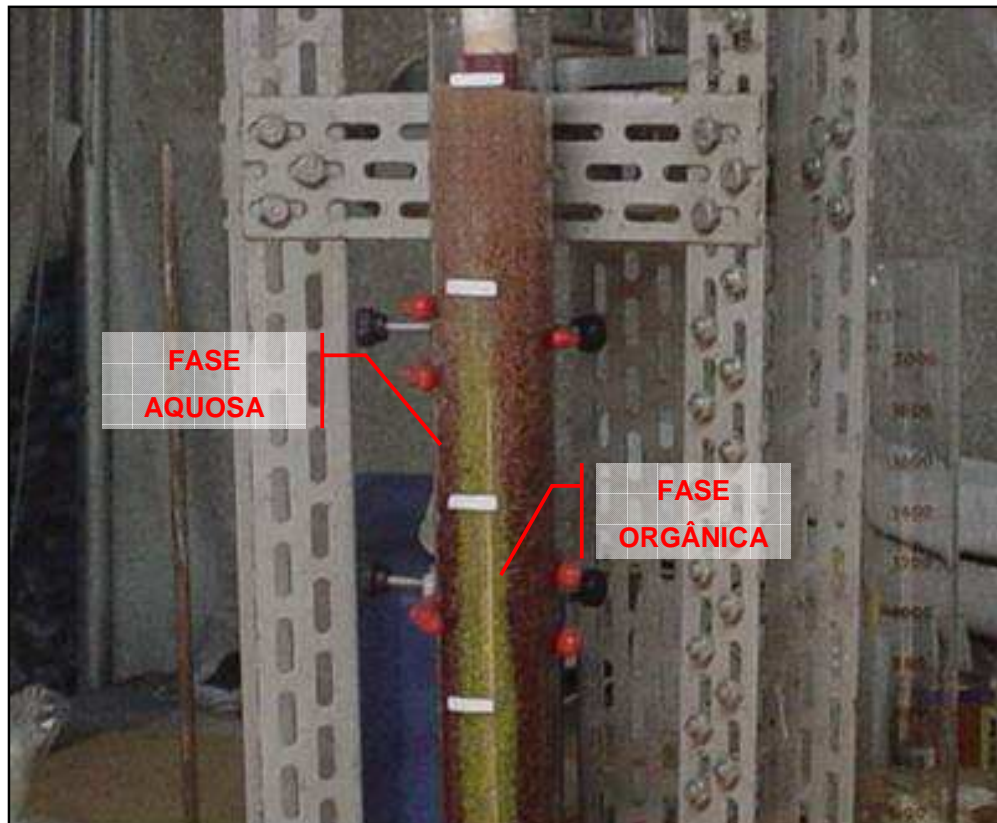


Figura 4.11- Separação das fases aquosa (amarelo) e orgânica (vermelho).

A separação das fases também é visível no efluente que é coletado na proveta mesmo sem a adição de corantes. Na Figura 4.12, pode-se observar no efluente do ensaio de coluna coletado na proveta, que a fase orgânica, fica sobre a fase aquosa, que é mais densa. Acredita-se que a diferença na coloração encontrada na fase aquosa (amarelo e verde) se deve ao fato desta drenar depois da fase orgânica e se misturar no momento de cair na proveta, arrastando consigo gasolina. Essa separação de fases também foi observada

por Viana (2002) e Viana *et al.* (2003), Lago (2004) e Siniscalchi (2007). Os dois primeiros autores, antes referido, também realizaram ensaios para simular um vazamento de gasolina no solo. Estes, foram executados em um aquário com quartzo, simulando uma condição de contorno bidimensional, com quartzo para representar o meio poroso e com saturação inicial de água na capacidade de campo.



Figura 4.12- Efluente dos ensaios de gasolina com etanol sem corante apresentando duas fases.

O avanço da frente de saturação da gasolina pura e com etanol foi observado nos filmes realizados para cada ensaio e permitiu obter a profundidade da frente infiltração ao longo do tempo (Figura 4.13). A frente de saturação atinge a base da coluna após cerca de 45 segundos. Somente em um ensaio de gasolina com etanol foi possível identificar na filmagem a separação das fases, durante a infiltração, devido à baixa resolução da imagem de um dos filmes. Por este motivo, decidiu-se realizar o ensaio 5 (com corantes) para distinguir claramente a separação das duas fases durante o avanço da contaminação no meio poroso.

Ao final do ensaio, o volume de gasolina na proveta é anotado e parte desta é armazenada em frascos selados, que por sua vez ficam refrigerados, para, posteriormente, o conteúdo ser analisado quimicamente (Figura 4.14).

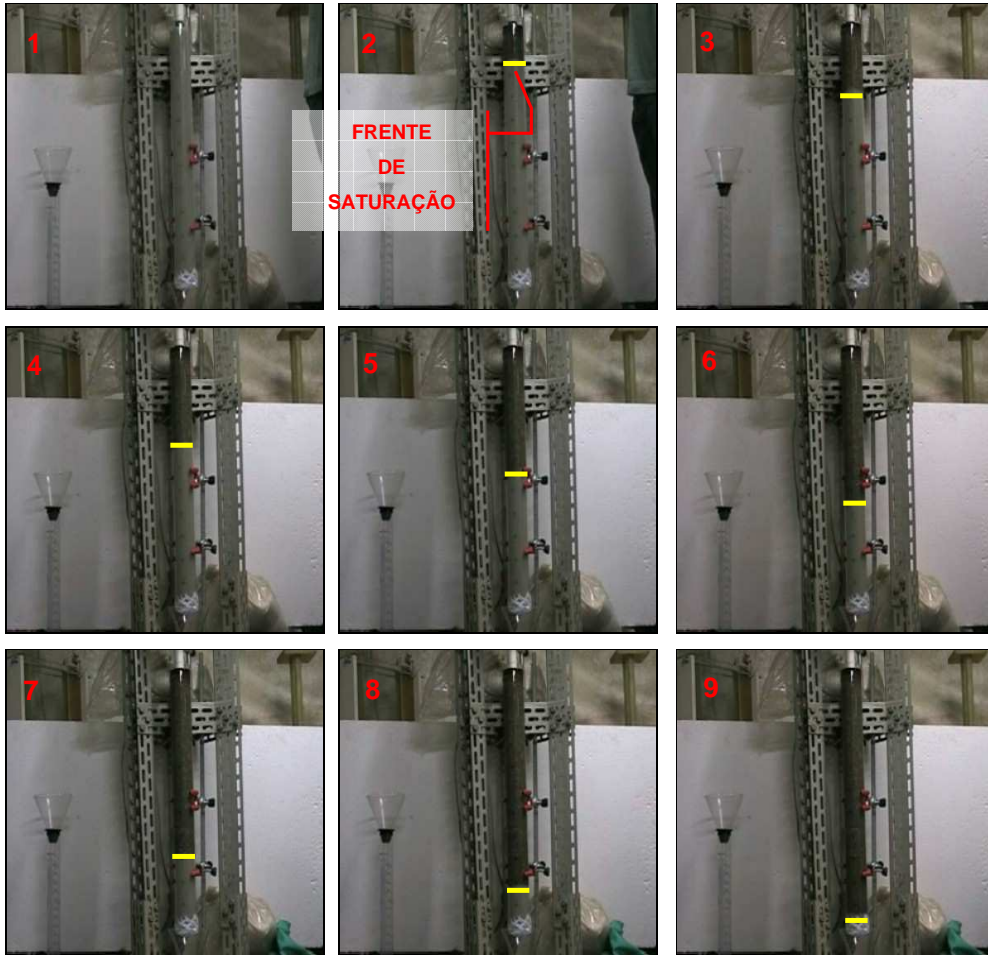


Figura 4.13- Seqüência típica (1-9) do avanço da frente de saturação de gasolina nos ensaios de coluna ao longo do tempo.



Figura 4.14- Frascos selados contendo amostras da gasolina pura injetada e drenada.

Para os efluentes resultantes dos ensaios de gasolina com etanol, utilizou-se um frasco com maior capacidade de armazenamento, a fim de se poder coletar todo o efluente.

4.4.2

Procedimentos e metodologias das análises químicas

As análises químicas dos ensaios com gasolina pura forneceram as concentrações dos constituintes BTEX na gasolina injetada e a concentração de BTEX no efluente. Já para a gasolina com etanol, as análises forneceram as concentrações dos constituintes BTEX e de etanol na gasolina injetada, a concentração do BTEX e água na fase orgânica e aquosa drenadas e ainda, a concentração de etanol nesta fase aquosa.

As amostras de gasolina pura, tanto da entrada como da saída, foram analisadas em um equipamento de cromatografia gasosa (Shimadzu modelo GC-17AAF), equipado com um detector de ionização de chama (FID). O gás de arraste utilizado foi o hélio (1,33 ml/min), tendo sido o cromatógrafo operado no modo split 1:100. As temperaturas do injetor e do detector foram mantidas em 280°C e 300°C, respectivamente. Foi empregada uma coluna capilar Equity-1 de 30 m x 0,25 mm e espessura do filme interno de 0,25 (marca SUPELCO). A coluna foi mantida a 40 °C durante 5 min, aumentando-se a temperatura até 92 °C, com uma taxa de 8 °C/min e mantida nesta duração por 1 min.

O cromatograma obtido nas análises em questão é exemplificado na Figura 4.15, sendo os picos apresentados nos tempos de retenção de 3,820,

6,382, 9,377, 9,719 e 10,357 minutos correspondem ao benzeno, tolueno, etilbenzeno, m e p-xilenos e o-xileno, respectivamente.

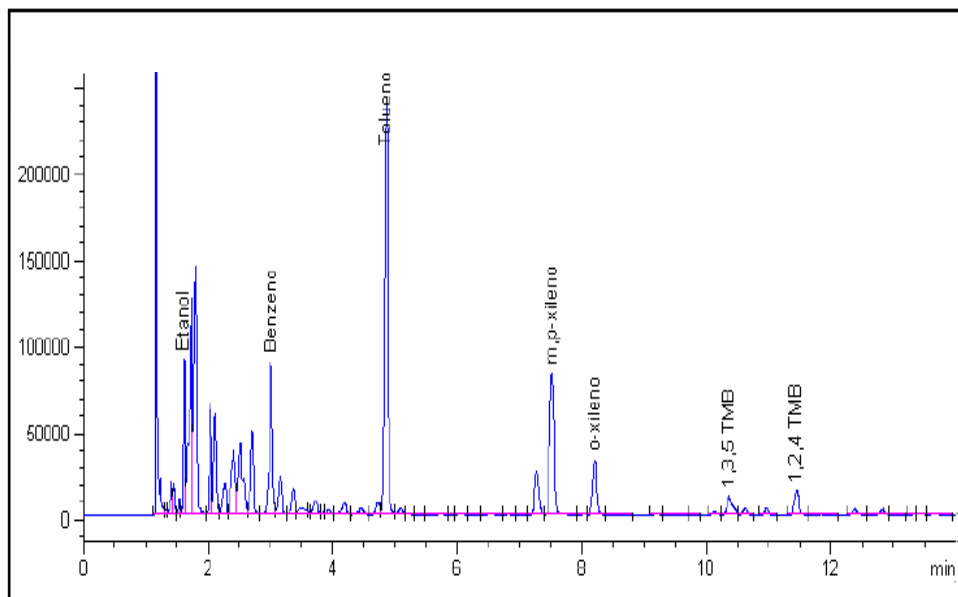


Figura 4.15- Cromatograma ilustrativo dos resultados obtidos através da análise química.

Já no caso da gasolina com etanol, as amostras obtidas na entrada foram analisadas tal como descrito anteriormente para a gasolina pura, mostrando apenas um pico adicional no cromatograma referente ao etanol. Para o caso da gasolina com etanol recolhida na drenagem da coluna, antes da análise foi realizada uma separação que resultou em duas fases: a orgânica e a aquosa (etanol + água + constituintes). As fases foram analisadas separadamente mediante cromatografia utilizando a mesma metodologia que a descrita para a gasolina pura.

A determinação dos teores de água nas fases orgânica e aquosa foi realizada utilizando-se o Método de Karl-Fischer.