

VI-095 - INFLUÊNCIA DO GRAU DE SATURAÇÃO DO MEIO POROSO NA RETENÇÃO/INFILTRAÇÃO DE DIESEL, BIODIESEL E SUAS MISTURAS EM DOIS LATOSSOLOS

Rodrigo Trindade Schlosser⁽¹⁾

Engenheiro Ambiental pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil. Doutorando em Engenharia Civil na COPPE-UFRJ.

Antonio Teixeira de Matos⁽²⁾

Professor Titular do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG. Doutor em Solos e Nutrição de Plantas pela UFV, Viçosa, Minas Gerais, Brasil.

Camila Costa de Amorim⁽³⁾

Professora Adjunta Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG. Doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

Bruno Miranda de Paula⁽⁴⁾

Bolsista de Iniciação Científica do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG).

Endereço⁽¹⁾: Rua Sofia Veloso, 156/804 – Cidade Baixa – Porto Alegre – RS – CEP: 90050-140 – Brasil – Tel: (21) 971653207 – e-mail: rodrigosschlosser@ufmg.br

RESUMO

A partir da vasta ocorrência de solos e águas subterrâneas contaminadas por derivados de petróleo, estudos para melhor compreensão dos processos que envolvem a movimentação e interação dos contaminantes com o meio poroso são essenciais para auxiliar nos diagnósticos ambientais e na escolha das melhores técnicas de controle e remediação. Assim, neste estudo, se propôs a avaliar a influência do grau de saturação inicial com água de um Latossolo Ferrífero (LF) e de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) na retenção de diesel e biodiesel, em diferentes misturas, e na infiltração/percolação de diesel nesses meios porosos.

Para tal avaliação, foram realizados dois distintos experimentos. Para determinação da saturação residual dos combustíveis, colunas de solo com distintos graus de saturação (S) receberam, no seu topo, alíquotas equivalentes a 7% do volume de poros (VP) da amostra de solo para posterior quantificação do volume de LNAPL retido nesse meio. Para avaliar a movimentação da fase livre do LNAPL no meio poroso, aplicou-se, em permeâmetro sob carga constante, diesel (B0) no topo de colunas de solo com diferentes graus de saturação (S) com água. A partir disso, foi possível observar a infiltração/percolação do diesel sobre a coluna de solo e, com isso, monitorar a profundidade da frente de avanço da fase livre, ao longo do tempo.

Com os resultados obtidos, verificou-se redução na saturação residual dos combustíveis em ambos latossolos com o aumento no grau de saturação inicial do solo, sendo que o LVA proporcionou maior retenção dos combustíveis que o LF, devido ao seu maior teor de matéria orgânica, silte e argila, dentre outros fatores. Nos ensaios de movimentação da fase livre, observou-se maior taxa de infiltração/percolação de diesel no LF que no LVA, além de influência direta do grau de saturação inicial com água em ambos os solos.

PALAVRAS-CHAVE: Latossolos, Diesel, Biodiesel, Saturação residual, Grau de saturação.

INTRODUÇÃO

O suprimento energético mundial a partir de produtos de petróleo ainda é essencial à cadeia produtiva, sendo a extração, o refino, o processamento, o transporte e sua utilização, uma necessidade. No entanto, esses processos representam riscos cada vez maiores de eventos passíveis de contaminação dos solos e águas subterrâneas por hidrocarbonetos presentes no petróleo (TAHHAN *et al.*, 2011). Uma das principais fontes dessas contaminações são os vazamentos acidentais, tanto nas atividades de refinamento, como na distribuição e armazenamento em tanques subterrâneos de combustíveis em postos de abastecimento (SERRANO *et al.*, 2006; CETESB, 2014).

Os hidrocarbonetos totais de petróleo (TPHs) são, tipicamente, misturas orgânicas complexas compostas de multicomponentes químicos. Dentre estes, estão compostos monoaromáticos como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos totais (BTEX) e os policíclicos aromáticos (PAHs), que são compostos orgânicos

voláteis (VOCs) e semi-voláteis (SVOCs) de elevado potencial contaminador, persistentes no meio e, sob determinadas concentrações em solos e águas subterrâneas, podem representar alto risco ao ambiente e à saúde humana, por serem cancerígenos, mutagênicos e teratogênicos (ATSDR, 2015).

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

Além disso, ao longo das últimas décadas, no Brasil e no mundo, tem aumentado o interesse na utilização de combustíveis alternativos, como forma de utilizar fontes de energias renováveis para minimizar a dependência de combustíveis fósseis nos setores de transporte e nas atividades industriais (OPEC, 2015). Atualmente, o biodiesel vem sendo um dos biocombustíveis mais produzidos e consumidos no mundo e, no Brasil, o diesel comercializado para fins de transporte, vem recebendo, obrigatoriamente desde 2007, uma parcela, em volume, de biodiesel em sua mistura. O percentual de biodiesel no diesel comercial, em termos de volume, é atualmente de 7%, com obrigatoriedade de aumento crescente nessa adição, para 10% (B10) até o ano de 2019 (BRASIL, 2016).

Na sua condição natural, os TPHs apresentam-se formando uma fase livre não aquosa (*Non-Aqueous Phase Liquid - NAPLs*). Essa fase imiscível, por ação da gravidade, infiltra-se e percola na zona não saturada e, quando o volume derramado é suficiente, pode alcançar o lençol freático. No caso específico do NAPL diesel, por ser um produto de densidade menor que a da água (*Light Non-Aqueous Phase Liquids - LNAPLs*), quando alcança o lençol freático, permanece acima do nível d'água e, quando exposto ao contato com a água do meio poroso, é parcialmente dissolvido, podendo formar extensas plumas de contaminação nas águas subterrâneas.

Quando fluidos imiscíveis água-LNAPL estão presentes no solo, podem estar ocupando total ou parcialmente seu meio poroso, o que dependerá do grau de saturação desse meio com água e a quantidade de LNAPL presente. No fluxo bifásico, a água, por ser geralmente o fluido molhante, ocupa os poros menores, não sendo facilmente deslocável pelos LNAPLs (CARDOSO, 2011). Por essa razão, em solos não secos, os LNAPLs tendem a ocupar os poros de maior diâmetro, que são os poros que dão maior mobilidade ao contaminante.

Além das características das substâncias, o conhecimento das características do meio poroso é essencial para a previsão da movimentação e destino dos contaminantes. Com isso, é essencial a realização de estudos que tragam maior conhecimento sobre a influência das condições físicas do solo no transporte dos contaminantes nesse meio poroso. Assim, neste trabalho, tem-se por objetivo avaliar a capacidade de retenção e investigar as características de infiltração/percolação de diesel e biodiesel, na forma de fases livres, em dois latossolos típicos do Estado de Minas Gerais, sob diferentes graus de saturação com água.

MATERIAL E MÉTODOS

No presente estudo, foram utilizadas amostras de um Latossolo Ferrífero (LF) e de um Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) coletados na Zona Metalúrgica de Minas Gerais. O primeiro foi coletado no município de Nova Lima (latitude: 20° 05' 23"S; longitude: 43° 58' 38" O) e o segundo na região norte do município de Belo Horizonte (latitude 19° 52' 05"S; longitude: 43° 57' 40"O). Amostras de horizonte B desses solos foram coletadas à, aproximadamente, 1,00 m de profundidade que, para a realização dos experimentos e análises, as amostras de solo, foram secadas ao ar e peneiradas com uma malha de 2 mm, caracterizando-as como Terra Fina Seca ao Ar - TFSA. A caracterização de ambos os solos está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Caracterização física e química dos solos utilizados no presente estudo.

	Latossolo Ferrífero	Latossolo Vermelho Amarelo
Caracterização física		
Massa específica (g cm ⁻³)	1,27	1,08
Massa específica de Partículas (g cm ⁻³)	3,34	2,66
Porosidade Total	0,618	0,593
Microporosidade	0,382	0,278
Macroporosidade	0,236	0,315
Condutividade hidráulica (cm s ⁻¹)	5,4E-02	4,04E-03
Textura		
Areia Grossa (g g ⁻¹)	0,22	0,293
Areia Fina (g g ⁻¹)	0,135	0,038
Silte (g g ⁻¹)	0,083	0,159
Argila (g g ⁻¹)	0,562	0,51
Caracterização química		
pH em H ₂ O	4,92	6,20
CTC Efetiva (cmol _c dm ⁻³)	1,34	2,67
MO (Mat. Orgânica) (dag kg ⁻¹)	0,26	0,78
Carbono Orgânico (dag kg ⁻¹)	0,15	0,45
Carbono Total (dag kg ⁻¹)	1,75	1,00

Para a quantificação da fração de saturação da fase residual das misturas de combustíveis no meio poroso, foram utilizados, além do diesel puro (B0) e biodiesel puro (B100), misturas de diesel com biodiesel que foram preparadas nas proporções de 7% (B7), 10% (B10) e 20% (B20) de biodiesel. Essa quantificação foi obtida a partir da percolação dos diferentes combustíveis em colunas de amostras de TFSA dos dois latossolos. Para isso, colunas de solo seco, ou seja, grau de saturação (*S*) do meio poroso de 0% e outras nas quais foram adicionadas água destilada para se obter *S* prévio de, aproximadamente, 14, 28, 42, 56 e 70%, receberam alíquotas dos combustíveis, equivalentes a 7% do volume de poros (*VP*) da amostra de solo no seu topo, conforme apresentado na Figura 1.

Essa operação continuou até que, após decorrido um período de repouso de 10 minutos de cada aplicação, passou-se a observar o início da drenagem de combustível da coluna de solo. Esse início de drenagem ficou evidenciado pela formação de uma película de fase livre das misturas dentro de uma proveta de coleta do efluente drenado. Nessa proveta de coleta de efluentes, foram medidos as massas e os volumes drenados de água/solução/fase livre das misturas de combustíveis.

Com isso, pode-se obter o volume de poros que foi ocupado/retido pelas fases *LNAPL* pelos poros, em cada coluna de solo. Esse volume ocupado pelo *LNAPL* foi denominado de fração de saturação residual de óleo, ou seja, a saturação (quantidade) de óleo que permanece imobilizada nos poros por forças capilares. Essa saturação residual foi obtida pela divisão do volume de combustível aplicado, subtraído daquele que foi drenado, dividido pelo volume de poros (*VP*) total de cada coluna, conforme apresentado na Equação 1.

$$S_{Res} = \frac{(V_a - V_d)}{VP} \cdot 100 \quad \text{equação (1)}$$

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

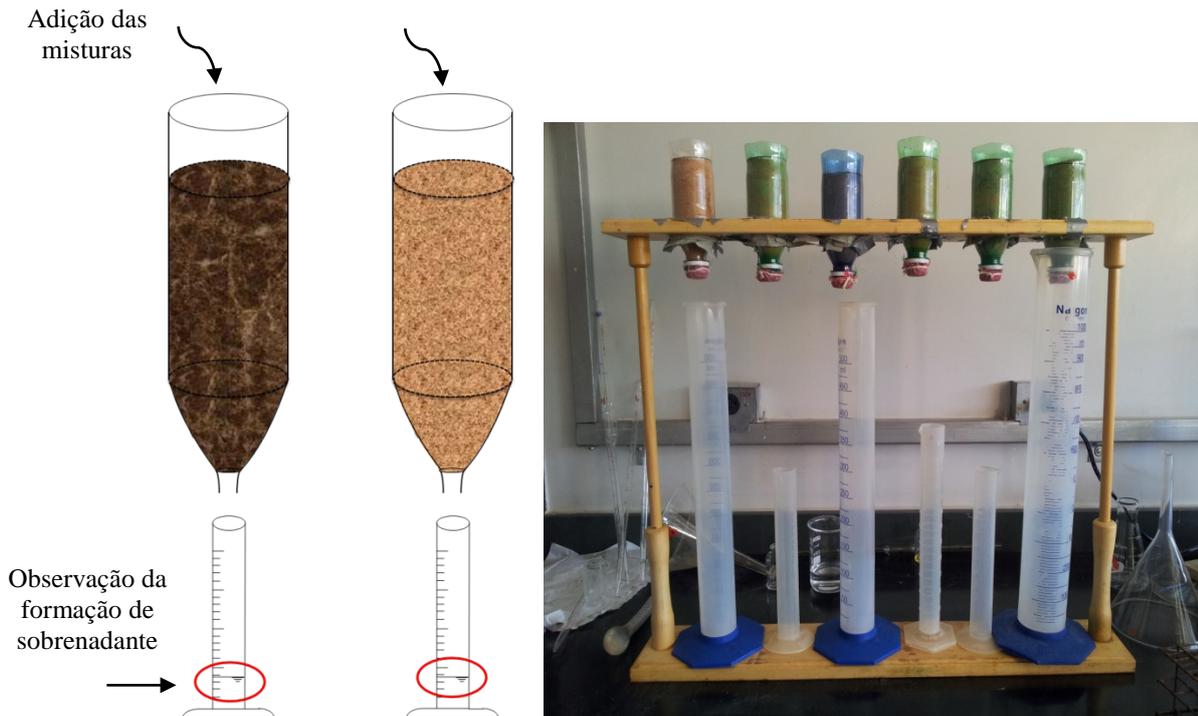


Figura 1: Desenho esquemático do sistema para coleta dos dados de retenção dos combustíveis nas amostras de solo.

Para avaliar a movimentação da fase livre do *LNAPL* no meio poroso, foi conduzido experimento semelhante ao de Wang e Shao (2009), que consistiu em aplicar, em permeâmetro sob carga constante, um derramamento contínuo de diesel (B0) em colunas de solo com diferentes graus de saturação (*S*) com água (aproximadamente 0%, 20% e 40%), conforme Figura 2.

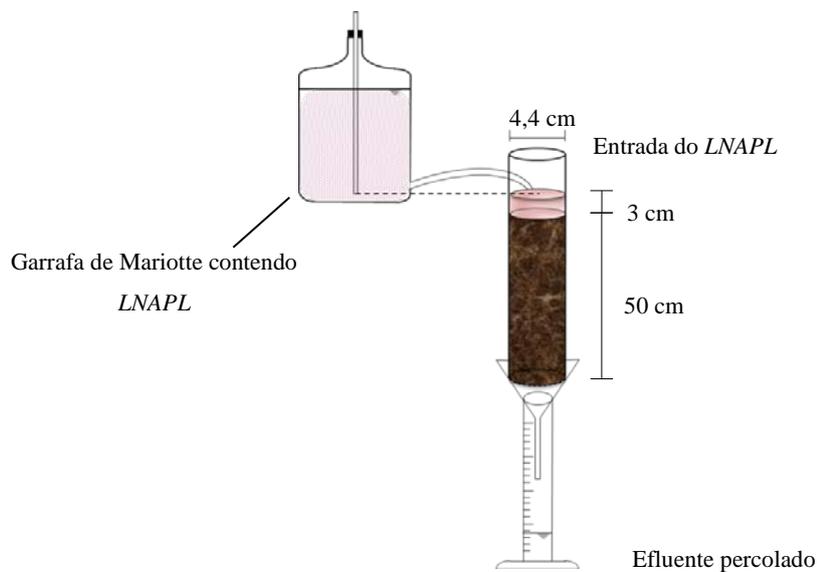


Figura 2: Desenho esquemático dos ensaios de infiltração/percolação de diesel

Nesse caso, foi feita apenas a aplicação de diesel (B0), que foi efetuada no topo de colunas de acrílico preenchidas de solo. A aplicação do *LNAPL* no topo das colunas de solo foi feita de modo a propiciar o

estabelecimento de uma carga hidráulica constante de, aproximadamente, 3 cm. A observação da infiltração/percolação do diesel na coluna de solo foi realizada a partir da marcação na coluna de acrílico da profundidade da frente de avanço da fase livre, com intuito de monitorá-la ao longo do tempo nas quatro posições no perímetro externo da seção da coluna. A profundidade média em cada núcleo de molhamento foi determinada pela média das quatro medições.

RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Com os resultados, obtidos em triplicata, foi observado que com o aumento no grau de saturação inicial do solo ocorreu tendência de redução na saturação residual dos combustíveis nos solos estudados, conforme pode ser evidenciado na Figura 3 e Figura 4, na qual estão apresentados os resultados para o Latossolo Ferrífero e Latossolo Vermelho-Amarelo, respectivamente. Esses resultados são indicativos de que a ocupação dos poros do solo pela água diminui a quantidade de vazios a serem preenchidos com os combustíveis.

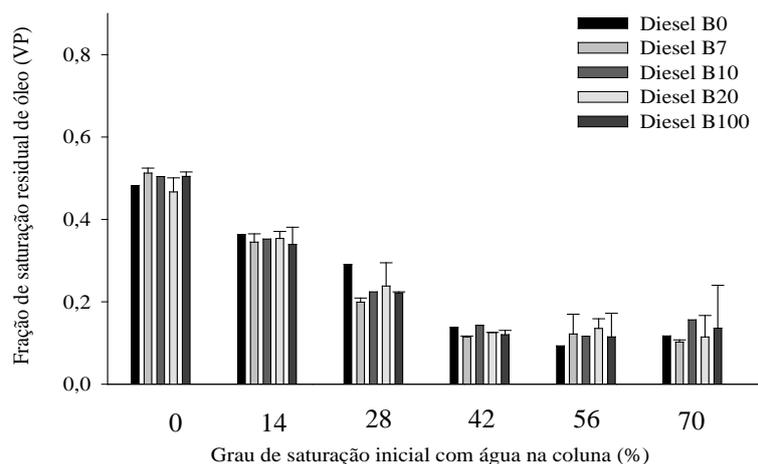


Figura 3: Fração da saturação residual das misturas diesel-biodiesel, expressa em termos de fração do volume de poros (VP), em amostras de Latossolo Ferrífero, sob diferentes graus de saturação inicial com água.

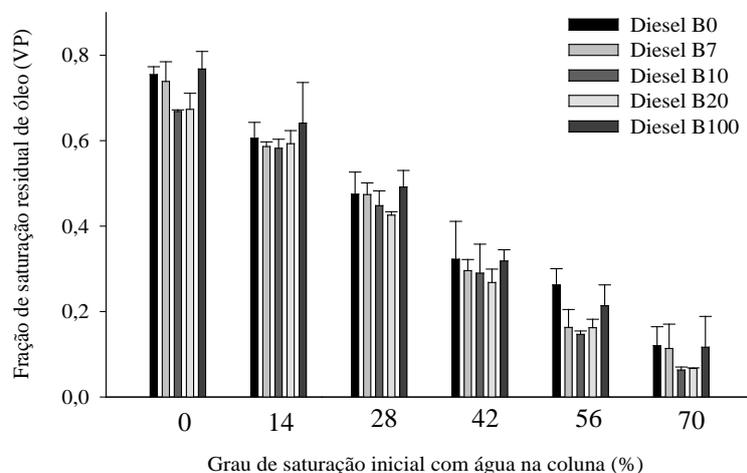


Figura 4: Fração da saturação residual das misturas diesel-biodiesel, expressa em termos de fração do volume de poros (VP), em amostras de Latossolo Vermelho-Amarelo, sob diferentes graus de saturação inicial com água.

Comparando os resultados de fração de saturação residual dos combustíveis entre os dois solos estudados, verificou-se que o LVA apresentou maior fração de saturação residual de todos os combustíveis avaliados que o LF, em todos os graus de saturação inicial do meio com água. Acredita-se que isso esteja associado à maior macroporosidade e conteúdo de matéria orgânica, que tem a característica de grande retenção compostos orgânicos (ZYTNER *et al.*, 1994; ADAM *et al.*, 2002), apresentados pelo LVA, conforme apresentado na Tabela 1. A maior dificuldade de ocupação de microporos pelos combustíveis avaliados restringe parcialmente sua distribuição aos macroporos, o que o LVA tem em maior quantidade, proporcionando sua maior retenção no meio poroso. A influência da matéria orgânica está associada, diretamente, à maior capacidade de sorção hidrofóbica dos combustíveis que o LVA apresenta. Em relação à capacidade de retenção entre os combustíveis utilizados (B0, B100 e misturas), não houve considerável diferença entre eles, comparando-os com as mesmas condições de saturação inicial com água. Isso provavelmente deve ocorrer devido à baixa diferença entre os valores de viscosidade cinemática e massa específica dos combustíveis utilizados no experimento.

Quanto aos resultados do experimento de movimentação na forma de LNAPL de diesel (B0) no meio poroso, os ensaios conduzidos deram indicativos de que a presença da água tem influência direta na taxa de infiltração/percolação do diesel nas colunas de LF e LVA. A partir do acompanhamento da frente de avanço ao longo do tempo do diesel nas colunas de solo sob distintos graus de saturação inicial com água, verificou-se que, em ambos os solos, o avanço do LNAPL em colunas de solo seco foi mais lento, em comparação com os verificados em colunas de solos com maior grau de saturação com água, conforme exemplificado na Figura 5 e Figura 6. Uma possível explicação para esses resultados é que, nas colunas de TFSA com teores mínimos de água (S próximo de 0%), os LNAPLs ocuparam tanto os microporos como os macroporos. Entretanto, pela lenta e ineficaz movimentação nos microporos, devido à sua tortuosidade, a velocidade de avanço foi reduzida, já que o escoamento ocorre, preferencialmente, pelos poros de maior tamanho (macroporos). Assim, provavelmente, a movimentação mais lenta nos solos secos está associado à possibilidade de maior difusão do LNAPL por todos os poros do solo, o que demanda um maior tempo para a total infiltração.

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

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

Entretanto, no caso do LF, à medida que o grau de saturação do meio com água foi aumentando, menor se tornou a disponibilidade de poros de maior diâmetro, que são os mais condutivos, dificultando, assim, o deslocamento dos combustíveis no meio poroso. Entende-se que, a partir de um ótimo, em termos de grau de saturação com água, por proporcionar efeito lubrificante no meio poroso, maior ocupação dos macroporos com água diminui os canais de transporte dos LNAPLs.

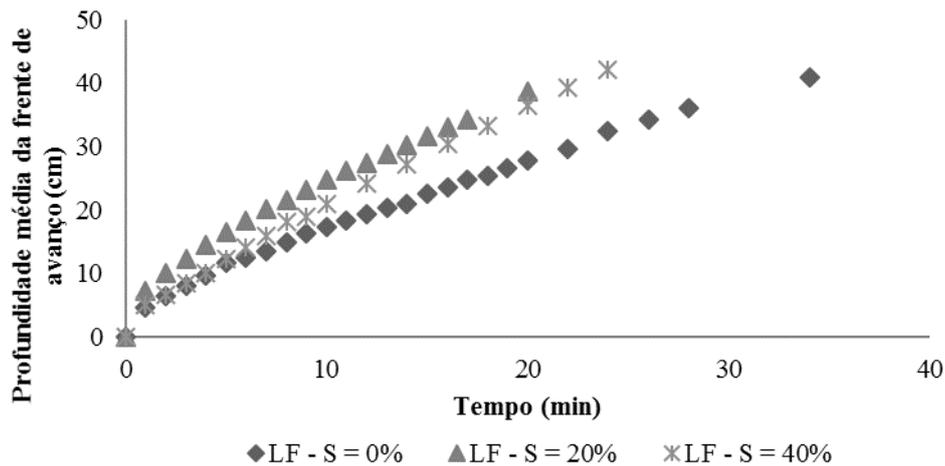


Figura 5: Profundidade média da frente de avanço do diesel com o tempo nas colunas de LF com diferentes graus de saturação inicial com água.

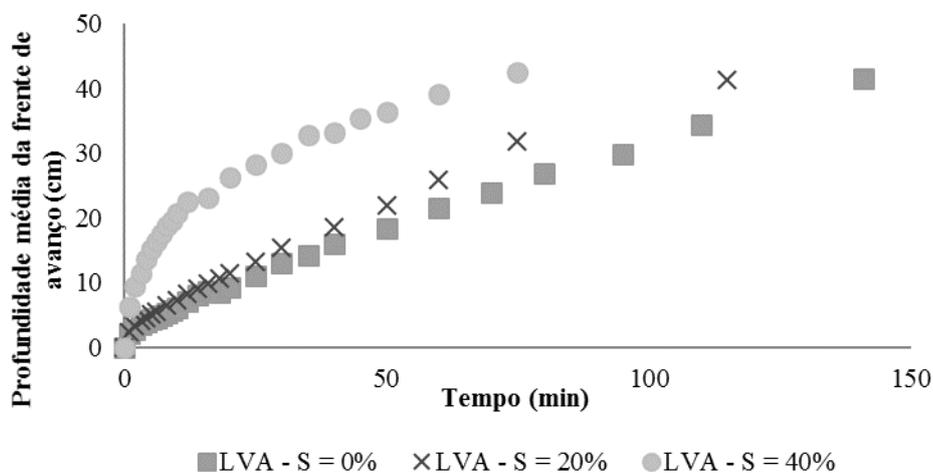


Figura 6: Profundidade média da frente de avanço do diesel com o tempo nas colunas de LVA com diferentes graus de saturação inicial com água.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

- Os resultados dos ensaios para obtenção da fração de saturação residual e da capacidade de retenção dos combustíveis, em ambos os solos, foi inversamente correlacionada com o grau de saturação do solo com água;
- A fração de saturação residual e a capacidade de retenção dos combustíveis foram influenciadas pelas características do meio poroso, tendo o LVA apresentado maior fração residual e capacidade de retenção dos combustíveis avaliados, quando comparado ao LF, em todos os graus de saturação inicial do meio com água;

- Em relação à movimentação da fase livre do diesel B0, em colunas de LF e LVA, sob diferentes graus de saturação, observa-se que demoraram menos tempo para se infiltrarem/percolarem no LF que no LV;
- Percebeu-se que o grau de saturação inicial do solo com água tem influência direta na taxa de infiltração desses LNAPLs nas colunas de LF e LVA, tendo sido menor a velocidade de avanço do diesel em colunas de solo seco, quando comparada às medidas em colunas de solos com maior grau de saturação inicial com água;

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio e financiamento dos recursos necessários ao desenvolvimento desse trabalho por parte da FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais), CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e CNPQ (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e ao Programa de Pós-Graduação em Saneamento Meio Ambiente e Recursos Hídricos (SMARH- UFMG) pelo apoio no desenvolvimento deste estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ADAM, G.; GAMOH, K.; MORRIS, D. G.; DUNCAN, H. Effect of alcohol addition on the movement of petroleum hydrocarbon fuels in soil. *The Science of the Total Environment*. v. 286, p.15-25, 2002.
2. ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. The Priority List of Hazardous Substances. 2015. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/spl/resources/index.html>>. Acesso em: 10 mai 2016.
3. BRASIL, 2016. Lei Federal nº 13.263, de 23 de março de 2016. Altera a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. *Diário Oficial da União, Brasília, Seção 1 - 24/03/2016*.
4. CARDOSO, L. S. P. Estudo do transporte de poluentes imiscíveis em solos. 2011. 149f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2011.
5. CETESB. Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. Relação de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo. Texto explicativo, 2014. Disponível em: <http://areascontaminadas.cetesb.sp.gov.br/relacao-de-areas-contaminadas/>. Acesso em: 17 mai 2016.
6. MA, Y.; LI, Y.; ANDERSON S.H.; ZHENG, X.; FENG, X.; GAO, P. Diesel oil infiltration in soils with selected antecedent water content and bulk density. *Journal of Central South University*, v. 23, n. 8, p. 1924–1930, 2016.
7. OPEC (Organization of the Petroleum Exporting Countries). Annual Statistical Bulletin. OPEC (2015). v. 50, 120 p. Disponível em:<http://www.opec.org/opec_web/en/publications/202.htm>. Acesso em: 09 out. 2015.
8. SERRANO, A.; GALLEGU, M.; GONZÁLEZ, J. L. Assessment of natural attenuation of volatile aromatic hydrocarbons in agricultural soil contaminated with diesel fuel. *Environmental Pollution*. v. 144, p. 203-209, 2006.
9. TAHHAN, R. A.; AMMARI, T. G.; GOUSSOUS, S. J.; AL-SHDAIFAT, H. I. Enhancing the biodegradation of total petroleum hydrocarbons in oily sludge by a modified bioaugmentation strategy. *International Biodeterioration & Biodegradation*. v. 65, p. 130-134, 2011.
10. WANG, Y. & SHAO, M. A. Infiltration characteristics of non-aqueous phase liquids in undisturbed loessal soil cores. *Journal of Environmental Sciences*, v. 21, p. 1424-1431, 2009.
11. ZHANG, B.; SHAO, M. Effect of initial soil water content on crude oil infiltration into soils. *Transactions of the CSAE (em chinês)*, v. 23, n. 3, p. 9–13, 2010.
12. ZITNER, R. G. Sorption of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes to various media. *Journal of Hazardous Materials*. v. 38, p. 113-126, 1994.