

Capítulo 15

TRANSPORTE DE CONTAMINANTES E FLUXO DE GASES EM SOLOS NÃO SATURADOS

Maria Claudia Barbosa
José Fernando Thomé Jucá
Márcia Salamoni Batalha
Camila Rosa Bezerra Coelho
Michelle Matos de Souza
Felipe Jucá Maciel

1. FUNDAMENTOS

Este capítulo tem como objetivo apresentar os modelos teóricos de avanço de contaminantes químicos e gases em meios porosos naturais na condição não saturada, utilizando os conceitos descritos nos capítulos anteriores.

O entendimento dos fenômenos que ocorrem na zona não saturada de solo entre a superfície e a água subterrânea durante um processo de contaminação é fundamental para prever o avanço dos contaminantes no subsolo, avaliar os riscos para o ambiente e para a saúde humana, e também para o planejamento de ações mais eficazes de contenção ou de remediação de áreas impactadas. Como mostrado esquematicamente na Figura 1, quase sempre, a fonte da contaminação se encontra na superfície ou logo abaixo, e, com menor frequência, em profundidade, como nos tanques de armazenamento de combustíveis em postos de serviço ou em depósitos enterrados de rejeitos.

Em todas as situações, a contaminação precisa atravessar os estratos de solo que se encontram na zona acima do aquífero para alcançar a água subterrânea. Essa região constitui, portanto, a primeira barreira contra o avanço da contaminação. Não por acaso, as normas técnicas e diretrizes de órgãos ambientais exigem uma distância mínima entre a base da estrutura de disposição de rejeitos e o nível d'água máximo local.

O conhecimento do comportamento dos solos na condição não saturada também é importante para o projeto das estruturas que compõem os sistemas de disposição de resíduos. Tais sistemas são compostos de cobertura, camadas de barreira e sistemas de drenagem, e cada um desses componentes é constituído de uma combinação de diferentes materiais,

tanto minerais (solos argilosos, areias, britas) quanto sintéticos (geotêxteis, geodrenos, geomembranas). Devido às condições de construção e operação dos depósitos, os componentes devem funcionar, a maior parte do tempo, na condição não saturada, sujeitos a variações cíclicas de saturação e dessaturação em função das condições hidrológicas locais.

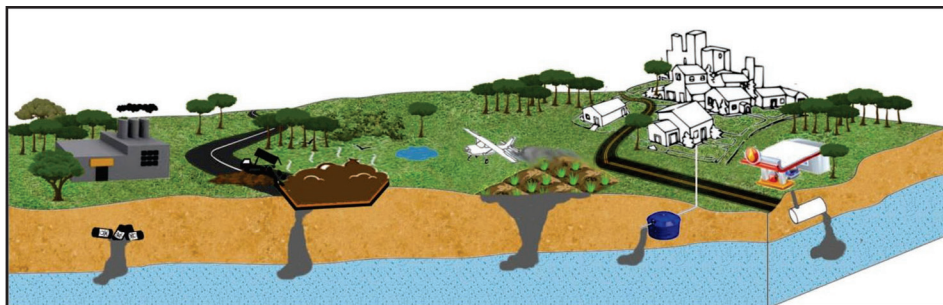


Figura 1 – Representação esquemática de algumas fontes de contaminação e relação com a zona não saturada acima do aquífero local

1.1 Contaminantes químicos

Neste capítulo, considera-se como contaminante qualquer espécie química que seja introduzida no meio poroso no qual não estaria presente na condição original ou que estivesse presente, porém, em quantidade muito inferior à que está sendo introduzida. A toxicidade da espécie representa um aspecto adicional a ser levado em conta na análise de risco, mas não interfere nos processos em discussão. Por exemplo, a entrada de uma cunha salina no aquífero adjacente ao mar não apresenta toxicidade para o ser humano, contudo, avança pelos mesmos processos que um sal de tálio, que é altamente tóxico.

Os contaminantes químicos podem ser divididos em dois grandes grupos: inorgânicos e orgânicos. Essa divisão é conveniente porque os dois grupos se comportam de forma diferenciada dentro do meio poroso, embora existam alguns compostos orgânicos que podem ser tratados como os inorgânicos em seu transporte. Dentro de cada grupo, podem ser definidos subgrupos, também por diferenciação do comportamento no meio, em relação às três fases: gasosa, líquida e sólida. Os gases têm um comportamento próprio, avançando, sobretudo, através dos poros não preenchidos com água, mas também apresentam alguma solubilidade em água, em geral muito baixa.

1.2 Transporte de contaminantes em meios porosos saturados

Os processos de transporte, interação com o meio e transformação das espécies químicas que atravessam um meio poroso saturado encontram-se bem descritos em referências clássicas como Freeze e Cherry (1979), Fetter (1999) e Rowe *et al.* (2004).

As espécies se movimentam através dos poros do solo e, se estes estiverem saturados com água, apenas a fração solúvel poderá avançar. Os modelos teóricos em solos sa-

turados tratam, portanto, do transporte de solutos através do meio e, por esse motivo, são expressos em termos da concentração da espécie na fase líquida ($M_{\text{espécie}}/V_w$). Três mecanismos de transporte estão envolvidos: a **advecção**, que significa o transporte passivo do soluto pela água em movimento; a **dispersão mecânica**, que significa o espalhamento do soluto na água em movimento; e a **difusão molecular**, que significa o avanço da espécie no meio aquoso por diferença de concentração ao longo da trajetória, que ocorre mesmo que a água não esteja em movimento. Assim, a Equação (1) representa o avanço de uma única espécie não reativa na direção x em um meio poroso rígido, homogêneo e saturado, sendo conhecida como a equação diferencial de advecção-dispersão (ADE):

$$n_e \frac{\partial C}{\partial t} = n_e D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - n_e v_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{Eq. 1})$$

em que as variáveis são definidas como:

C = concentração da espécie na água do solo [ML^{-3}]

x = distância na direção do fluxo [L]

t = tempo [T]

D = coeficiente de dispersão hidrodinâmica longitudinal [L^2T^{-1}]

v_x = velocidade linear média na direção x [LT^{-1}]

n_e = porosidade efetiva do meio poroso $[-]$

A porosidade efetiva representa fisicamente a fração de vazios interconectados do solo, por onde a água pode se movimentar de fato. Ao contrário da porosidade total (n), que pode ser calculada com base nas propriedades-índice do solo medidas em laboratório (densidade dos grãos, massa específica total, teor de umidade), a porosidade efetiva (n_e) tem que ser medida diretamente. Fetter (2001) descreve um método de laboratório para determinar a porosidade efetiva de uma amostra de solo indeformada previamente seca em estufa (105°C), a qual é, em seguida, inserida em um volume conhecido de água e o conjunto é deixado em repouso dentro de um recipiente selado até estabilização (condição saturada). O volume de vazios interconectados corresponde ao volume de água que entra na amostra ($V_v = \Delta V_w$), e a porosidade efetiva é, então, calculada.

A velocidade linear média (v_x) é a velocidade média da água dentro dos poros do solo. A velocidade que é medida em ensaios de permeabilidade, denominada velocidade de Darcy ou vazão específica ($q = -k_{\text{sat}} (dh/dl)$), é uma velocidade aparente. As duas se relacionam pela porosidade efetiva na condição saturada:

$$q = v_x \times n_e \quad (\text{Eq. 2})$$

O coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D) resulta da combinação dos mecanismos de dispersão mecânica e de difusão molecular; esta última é expressa pela Lei de Fick. As equações a seguir representam as definições dos parâmetros envolvidos.

$$D = D_L + D_e \quad (\text{Eq. 3})$$

$$D_L = \alpha_L \times v_x \quad (\text{Eq. 4})$$

$$D_e = \tau \times D_o \quad (\text{Eq. 5})$$

em que:

D_L = coeficiente de dispersão mecânica longitudinal [L^2T^{-1}]

α_L = dispersividade dinâmica longitudinal [L]

D_e = coeficiente de difusão molecular efetiva [L^2T^{-1}]

τ = fator de tortuosidade [-]

D_o = coeficiente de difusão molecular da espécie em diluição infinita [L^2T^{-1}]

O coeficiente de difusão molecular em solução na condição de diluição infinita (D_o) é um valor determinado teoricamente para condições específicas de solução e de temperatura, e existem tabelas com esses valores calculados para os íons mais comuns em várias referências (Lerman, 1979; Fetter, 1999; e outros). Em meios porosos de baixa permeabilidade, como argila e estruturas de concreto, por exemplo, predomina o transporte por difusão molecular.

O fator de tortuosidade (τ) é sempre menor do que 1 e representa a não linearidade e irregularidade de forma e dimensões da trajetória da água através dos poros interconectados. Segundo Freeze e Cherry (1979), valores entre 0,01 e 0,50 já foram medidos em laboratório para diferentes materiais. Fetter (1999) reporta que foi encontrado o valor de 0,70 para ensaios em areia uniforme.

A dispersividade (α_L) é um parâmetro difícil de se determinar e muito sensível à escala da determinação, ou seja, valores medidos em ensaios de laboratório são, em geral, bem inferiores aos valores medidos em campo devido à influência das feições estruturais do meio. Na escala de laboratório, a dispersividade é determinada pela estrutura de poros do solo e sua influência sobre as variações microscópicas da velocidade da água nos canais de fluxo internos. Na escala de campo, esses efeitos são minimizados em comparação com a influência das heterogeneidades de porosidade e de permeabilidade do meio ao longo da trajetória de fluxo, e a dispersividade torna-se proporcional à distância de observação, de forma não linear. Alguns autores consideram que a dispersividade longitudinal torna-se aproximadamente constante para distâncias superiores a 100 m, e outros autores, para distâncias acima de 350 m ou ainda maiores. É importante observar que ocorre dispersão mecânica tanto na direção longitudinal (α_L) quanto na direção transversal ao fluxo (α_T), e esta última só é considerada em análises bi ou tridimensionais do fluxo, sendo usual considerar como estimativa preliminar que $(\alpha_L/\alpha_T) = 10$, embora Fetter (1999) relate uma faixa de variação de 6 a 20, observada por diferentes autores em estudos de campo.

1.3 Reações geoquímicas e bioquímicas e transformações da espécie no solo

Os mecanismos de reação e transformação das espécies no meio são apresentados em Langmuir (1997), Domenico e Schwartz (1998), Appelo e Postma (2005), entre outros. Os processos de maior interesse prático são: a sorção e a troca iônica, as reações de oxirredução, os mecanismos de dissolução e precipitação, as reações ácido-base, as reações de complexação, e as reações bioquímicas na presença de microrganismos. Além

dessas, são importantes os processos relacionados às propriedades físicas e químicas da própria espécie, como decaimento radioativo e partição entre formas voláteis, puras e dissolvidas (função das constantes de equilíbrio da espécie e das condições ambientais). A descrição de todos esses processos foge ao escopo do capítulo, e eles serão apresentados ao longo dos itens apenas quando tiverem impacto direto sobre os modelos, parâmetros e equações de transporte. É importante ressaltar que, embora sejam afetados pelo grau de saturação, os processos ocorrem em qualquer condição, saturada e não saturada.

Do ponto de vista do avanço da espécie química através do solo, as reações e os mecanismos de transformação são considerados como processos de transferência de massa. Se a espécie muda a forma química de ocorrência, a fração que foi transformada é representada como perda de massa (por exemplo, por decaimento radioativo ou por biodegradação). Analogamente, se a reação implicar transferência de massa entre fases, haverá acréscimo de massa se a espécie foi transferida para a fase líquida (dissolução, dessorção), e perda de massa se foi transferida para a fase sólida (precipitação, sorção). A Equação (1) representa o avanço de uma espécie não reativa, ou seja, não leva em consideração nenhum dos processos citados. A Equação (6), a seguir, representa o avanço para espécies reativas na fase aquosa, admitindo meio poroso rígido e condição de equilíbrio em todas as reações consideradas, isto é, essas reações ocorrem instantaneamente em relação à velocidade de avanço da espécie no meio.

$$n_e \frac{\partial C}{\partial t} = n_e D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - n_e v_x \frac{\partial C}{\partial x} - \rho_d K_d \frac{\partial C}{\partial t} - n_e (\lambda_R + \lambda_B) C \quad (\text{Eq. 6})$$

em que as novas variáveis são definidas como:

ρ_d = massa específica aparente seca do solo [ML^{-3}]

K_d = coeficiente de distribuição da espécie no solo [L^3M^{-1}]

λ_R = constante de decaimento radioativo da espécie [T^{-1}]

λ_B = constante de degradação biológica da espécie [T^{-1}]

λ = $(\ln 2 / \text{meia vida})$, admitindo decaimento de primeira ordem.

O coeficiente de distribuição da espécie no solo (K_d) depende do modelo de sorção considerado, sendo o mais simples o modelo linear, representado pela Equação (7) para a condição de equilíbrio químico:

$$S_{\text{ads}} = K_d \times C_{\text{eq}} \quad (\text{Eq. 7})$$

em que S_{ads} é a concentração da espécie adsorvida na fase sólida, expressa em massa da espécie por massa seca de solo [MM^{-1}]; em geral, adota-se $[\text{mg/g}]$.

Os outros modelos usados frequentemente são os de Freundlich e de Langmuir, ambos não lineares, e as equações correspondentes, (8) e (9), são apresentadas a seguir. A Figura 2 ilustra comparativamente o comportamento da espécie no solo segundo cada um dos modelos, como observado em ensaios de sorção em laboratório, os quais serão descritos mais adiante.

$$S_{\text{ads}} = K \times C_{\text{eq}} \quad (\text{Eq. 8})$$

$$S_{\text{ads}} = \frac{S_m K_L C_{\text{eq}}}{1 + K_L C_{\text{eq}}} \quad (\text{Eq. 9})$$

Onde:

K = coeficiente de distribuição de Freundlich [L^3M^{-1}]

N = constante empírica adimensional do modelo de Freundlich [–]

K_L = parâmetro relacionado à energia de ligação entre a espécie e o sólido [L^3M^{-1}]

S_m = capacidade máxima de sorção do solo [MM^{-1}]

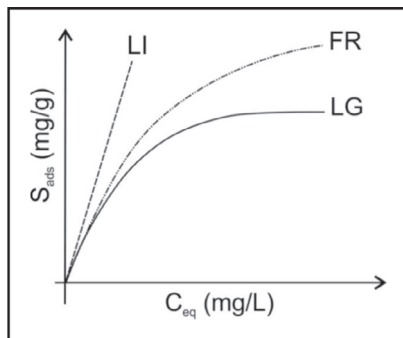


Figura 2 – Representação dos modelos de sorção Linear (LI), Não Linear de Freundlich (FR) e Não Linear de Langmuir (LG), para a condição de equilíbrio químico

O modelo de Freundlich foi derivado empiricamente considerando-se o decréscimo logarítmico da energia de adsorção com o aumento progressivo da cobertura da superfície do adsorvente, no caso, as partículas do solo. O modelo de Langmuir, representado na Equação (9), foi deduzido teoricamente admitindo-se um número finito e fixo de sítios idênticos de sorção na superfície do adsorvente, atuando de forma independente entre si e para uma condição de equilíbrio químico entre os fluxos de sorção e dessorção da espécie pela superfície. Langmuir (1997) apresenta outro modelo em equilíbrio para uma superfície com dois tipos de sítios de sorção, e, nesse caso, é necessário determinar quatro parâmetros em vez de dois.

Finalmente, deve ser ressaltado que todos esses mecanismos resultam em alteração dos parâmetros ambientais originais do solo e também podem causar efeito direto sobre a composição e a estrutura do solo e, conseqüentemente, sobre as propriedades hidráulicas e físico-químicas. A sorção como um processo de troca iônica e a sua relação com a mineralogia e a estrutura dos solos brasileiros já foram comentadas nos Capítulos 4 e 5.

2. CONTAMINANTES INORGÂNICOS

2.1 Contaminantes inorgânicos mais frequentes

Os elementos químicos existentes encontram-se organizados de acordo com o número atômico e as propriedades químicas na tabela periódica, facilmente encontrada em

livros-texto e páginas da internet. A versão mais recente apresenta mais de 110 elementos, incluindo alguns sintéticos, mas alguns são pouco encontrados na natureza e não têm relevância prática, enquanto outros são muito abundantes e de maior participação em todos os processos físicos, químicos e bioquímicos que ocorrem na superfície da Terra, sejam processos de origem natural ou de atividades humanas. Esses elementos se combinam entre si, dando origem a múltiplas substâncias, que podem ocorrer como sólidos, líquidos ou gases. O carbono tem características peculiares que levam à formação de compostos com propriedades e comportamento distintos dos demais e são agrupados como compostos orgânicos, descritos no item 3 do capítulo.

A Terra pode ser dividida em três ambientes: a crosta terrestre, a hidrosfera e a atmosfera. A atmosfera é composta, predominantemente, pelos gases nitrogênio (N_2) (78%) e oxigênio (O_2) (21%), com apenas 1% de outros gases (vapor d'água, argônio, dióxido de carbono, hidrogênio e outros). A hidrosfera, que engloba os corpos hídricos de água doce, os oceanos, as geleiras e a água subterrânea, é composta por água (H_2O) e diferentes combinações e concentrações de sais, contendo, principalmente, os elementos Na, K, Ca e Mg, e Cl, C e S nas formas iônicas mais usuais (cloretos, carbonatos e sulfatos). A crosta terrestre é constituída de minerais e sua composição química elementar é dominada por O (49%), Fe (18%), Si (13%), Mg (12%), S (1,3%), Ni (1,3%) e Al (1,3%), mas contendo uma variedade de outros elementos (Emiliani, 1992). Existe ainda a biota vegetal e animal, constituída de compostos orgânicos e inorgânicos, presente sobretudo na superfície terrestre e na hidrosfera. Cerca de 40 elementos são considerados essenciais à vida na Terra, incluindo como majoritários C, H, O, N, P, S, Cl, K, Na, Ca, Mg e Fe, e, em menor proporção, os elementos Al, Bo, Cr, Zn, Mn, Mo, V e Co.

2.1.1 Sais, ácidos/bases e oxidantes/redutores

Sais normais são compostos que se dissociam em água em íons positivos, que não o hidrônio (H^+), e íons negativos, que não a hidroxila (OH^-). Exemplos mais comuns são os sais de cozinha, NaCl e KCl.

Pela definição do químico sueco Svante August Arrhenius (1859-1927), os ácidos são sais que se ionizam na água, liberando íons H^+ como único cátion, e as bases são compostos que se dissociam na água, liberando íons OH^- como único ânion. As teorias mais recentes de Brønsted-Lowry e de Lewis ampliaram essa definição. Um ácido forte é aquele que se ioniza completamente, como o clorídrico (HCl), o nítrico (HNO_3), o fluorídrico (HF) e o sulfúrico (H_2SO_4). Os ácidos fracos liberam os íons H^+ parcialmente, estabelecendo um equilíbrio químico de troca na solução. O ácido fosfórico (H_3PO_4) é considerado um ácido moderado e os ácidos orgânicos, em geral, são fracos, sendo o exemplo mais conhecido o ácido acético (CH_3COOH), que compõe a formulação do vinagre. Exemplos de bases são hidróxido de sódio ou soda cáustica (NaOH), altamente corrosivo, e o hidróxido de amônio (NH_4OH), uma base fraca.

Alguns elementos apresentam, normalmente, um único número de oxidação (NOX), além do zero, e outros podem ocorrer com diferentes valores de NOX. A Tabela 1 apresenta os números de oxidação mais comuns para elementos de maior interesse. Apenas

os valores que se repetem em diferentes publicações são apresentados, e os valores mais usuais encontrados no meio geológico são assinalados em **negrito** para alguns elementos.

Tabela 1 – Números de oxidação mais comuns para alguns elementos químicos

Elemento	NOX	Elemento	NOX
O	+2, 0 ,-1/2,-1,-2	C	+4 ,+3,+2,+1,0,-1,-2,-3,-4
H	+1,0	N	+5,+3,0,-3
K, Na	+1,0	S	+6,+5,+2,0,-2
Ca, Mg	+2,0	Cl	+7,+5,+4,+3,+1, 0 , -1
Cd	+2,0	Fe	+3,+2,0
Co	+2,0	Mn	+7,+6,+4,+3,+2,0
Ni	+2,0	Cu	+2,+1,0
Zn	+2,0	Cr	+6,+3,0
Al	+3,0	As	+5,+3,0
Ag	+3,+2,+1,0	Hg	+2 ,+1, 0
Au	+3,0	Pb	+4,+2,0

As reações de oxirredução consistem na transferência de elétrons entre elementos com mais de um NOX. A oxidação significa a perda de elétrons, e a redução, o ganho de elétrons. Assim, o elemento que é oxidado se torna menos eletronegativo e o elemento que recebe os elétrons é o agente oxidante, que sofre uma redução e se torna mais eletro-negativo. O cloro e o oxigênio são dois agentes oxidantes importantes, assim como o peróxido de hidrogênio (H₂O₂).

2.1.2 Metais

Os metais são elementos que perdem elétrons facilmente, formando íons positivos em solução aquosa. Em geral, são bons condutores de corrente elétrica, formam substâncias sólidas de elevada dureza e brilho, e, geralmente, participam de reações químicas com as enzimas no metabolismo, sendo conhecidos, também, como elementos-traço ou metais traço. A exceção notável é o mercúrio, que, na forma elementar (Hg⁰), apresenta-se na forma líquida e tem um comportamento peculiar no solo, que se assemelha ao comportamento dos compostos orgânicos. Dentro desse grupo, existe um subgrupo de relevância ambiental, que é dos metais pesados, definidos como aqueles com densidade maior do que 6g/cm³, 7g/cm³ ou 4g/cm³, ou ainda que possuam número atômico superior a 20, dependendo da fonte da classificação. Podem ser relevantes em estudos ambientais os metais (assinalados, em **negrito**, os símbolos dos metais considerados pesados): alumínio (Al), titânio (Ti), cromo (**Cr**), manganês (**Mn**), ferro (**Fe**), cobalto (**Co**), níquel (**Ni**), cobre (**Cu**), zinco (**Zn**), cádmio (**Cd**), estanho (**Sn**), antimônio (**Sb**), arsênio (**As**), mercúrio (**Hg**), chumbo (**Pb**), vanádio (**V**), zircônio (Zr), nióbio (Nb), molibdênio (**Mo**), prata (Ag), ouro (Au), platina (Pt), tálio (**Tl**), e tungstênio (W).

2.1.3 Isótopos e espécies radioativas

Cada elemento é definido pelo número atômico, que representa o número de prótons na estrutura atômica, mas vários elementos podem existir com diferentes números de massa, isto é, eles podem ter diferentes números de nêutrons. As diferentes formas de ocorrência desses elementos são chamadas isótopos. Para se diferenciar os isótopos de um mesmo elemento, o símbolo é escrito com o número de massa como um superescrito, como em ^{16}O , ^{17}O e ^{18}O , sendo o primeiro o mais abundante no ambiente (99,75%). Processos de mudança de fase e reações bioquímicas podem alterar a composição isotópica do elemento, concentrando os isótopos mais pesados ou mais leves. Por exemplo, a evaporação da água concentra os isótopos mais pesados de oxigênio e de hidrogênio na água líquida e libera os isótopos mais leves para a fase vapor.

Alguns isótopos são estáveis, como os isótopos de oxigênio citados, e outros são instáveis quimicamente ou radioativos. Por exemplo, o oxigênio apresenta dez isótopos radioativos, como o ^{15}O , todos com meia-vida de menos de três minutos. O hidrogênio apresenta dois isótopos estáveis, o prótio (^1H), mais abundante (99,986%), e o deutério (^2H ou D), e um isótopo radioativo, o trítio (^3H ou T), com meia-vida de cerca de 12 anos. Os isótopos instáveis sofrem o processo de decaimento radioativo ou transformação nuclear em direção a uma forma mais estável, que resulta na ejeção de partículas ou radiação, ou seja, energia. As radiações (do tipo α , β ou γ) podem ter um impacto significativo para os seres vivos quando ultrapassam valores de radiação limite, expressos na forma de dosagem por peso para os seres humanos, mas todos estão expostos permanentemente a uma radioatividade natural, chamada de radiação de base ou de nível ambiental.

Os isótopos radioativos mais relevantes como fontes naturais de radiação terrestre são ^{40}K , ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th , e as séries de decaimento são as do urânio, do tório e do actínio. A série do urânio se inicia com o isótopo ^{238}U , e o produto final é o isótopo estável ^{206}Pb . A meia-vida do ^{238}U é de $4,51 \times 10^9$ anos, ou seja, da ordem de grandeza da idade da Terra.

2.1.4 Contaminantes e atividades humanas

As atividades humanas extraem e transformam as substâncias que ocorrem naturalmente, sintetizam novos compostos e os reintroduzem no ambiente terrestre, hídrico ou na atmosfera.

Atividades urbanas que podem contribuir para uma potencial contaminação do solo quando não são corretamente operadas são os aterros de resíduos sólidos urbanos, as estações de tratamento de água e de esgoto, os postos de combustíveis e os cemitérios. As atividades econômicas, como indústrias, agropecuária, mineração e produção de energia, são fontes potenciais de contaminantes para o solo, os corpos hídricos e a atmosfera. As atividades militares também podem ter impacto, em particular, nas áreas de treinamento e de destruição de munições inservíveis. Existe uma grande quantidade de publicações, no Brasil, relacionadas à contaminação do solo por alguma dessas atividades, principalmente sobre aterros de resíduos sólidos urbanos, postos de combustíveis, algumas indústrias, mineração e, em menor quantidade, sobre agropecuária, produção de energia e atividades militares. Boscov (2008) apresenta dados sobre algumas das atividades mencionadas.

2.2 Transporte de solutos em meio variavelmente saturado

2.2.1 Formulação para a condição de equilíbrio físico e químico

Como o transporte de solutos está intimamente ligado ao escoamento da água no solo, sua análise requer, primeiramente, o estudo do fluxo da água na zona não saturada, que foi abordado no Capítulo 13. A formulação matemática geral se baseia na equação de conservação de massa com concentrações nas fases sólida, líquida e gasosa, combinada com a equação para densidade de fluxo. Quando a espécie não está presente em quantidade significativa na fase gasosa, o transporte dos solutos durante o escoamento no regime transiente através de um meio poroso rígido não saturado pode ser representado pela equação de advecção-dispersão (ADE) a seguir, considerando-se uma espécie reativa e condição tridimensional:

$$\frac{\partial \theta C}{\partial t} + \frac{\partial \rho_d S_s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\theta D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial q_i C}{\partial x_i} - r \quad i = 1, 2, 3 \quad (\text{Eq. 10})$$

em que as variáveis são definidas como:

θ = conteúdo de água volumétrico [$L^3 L^{-3}$]

C = concentração de soluto na fase aquosa [ML^{-3}]

S_s = concentração de soluto na fase sólida [MM^{-1}]

ρ_d = massa específica aparente seca do meio poroso [ML^{-3}]

x_i = dimensões em coordenadas cartesianas [L]

$q_i = \theta \cdot v_{xi}$ = velocidade aparente na direção x_i [LT^{-1}] (para a umidade θ)

D_{ij} = tensor para representar o coeficiente de dispersão [$L^2 T^{-1}$]

r = termo fonte [$ML^{-3} T^{-1}$]; para considerar a entrada ($r < 0$) ou saída ($r > 0$) de água e solutos

Como essa equação considera o transporte tridimensional, D_{ij} é expresso como:

$$D_{ij} = \left\{ \alpha_T |q| \delta_{ij} + (\alpha_L + \alpha_T) \frac{q_i q_j}{|q|} \right\} + D_o \varpi \delta_{ij} \quad (\text{Eq. 11})$$

em que:

α_L e α_T = são as dispersividades longitudinal e transversal [L]

$|q|$ = módulo da velocidade de fluxo da Lei de Darcy [LT^{-1}]

δ_{ij} = delta de Kronecker ($\delta_{ij} = 1$ para $i = j$, e $\delta_{ij} = 0$ para $i \neq j$)

D_o = coeficiente de difusão molecular da espécie em diluição infinita [$L^2 T^{-1}$]

ϖ = fator de tortuosidade $[-]$

O fator de tortuosidade pode ser estimado pela expressão de Millington e Quirk, Equação (12), desenvolvida com base em um modelo de distribuição de poros de um solo granular uniforme, em que θ_s é o conteúdo de água volumétrico na saturação igual à porosidade do meio.

$$\varpi = \theta^{7/3} \theta_s^{-2} \quad (\text{Eq. 12})$$

O termo fonte (r) pode ter várias formas, como uma combinação de termos de primeira ordem para representar a degradação (ou formação) dos solutos e o decaimento radioativo (ou a entrada de elementos filhos da série) tanto na fase aquosa quanto na sólida. Pode ainda ser usado para a entrada ou a saída de água com determinada concentração de soluto. Na Equação (6), o termo fonte se encontra representado para reações de biodegradação e de decaimento radioativo.

A equação de transporte tem que ser resolvida iterativamente com a equação de fluxo, e ambas dependem das relações constitutivas do meio poroso, relacionando o conteúdo de água (θ) ao potencial matricial (Ψ) por meio da curva característica de retenção de água e a função de condutividade hidráulica não saturada correspondente. O transporte se dá em regime transiente, levando-se em conta que a umidade varia com o tempo, seja pela continuidade do fluxo da água através do solo em direção à saturação, seja por fluxo de drenagem, em que a umidade é decrescente com o tempo.

Há uma diferença entre as equações (6) e (10) na representação do fenômeno de sorção do soluto pelo solo. A Equação (10) apresenta uma formulação mais genérica da função de transferência de massa, inserindo a concentração do soluto na fase sólida (S_s) em vez de adotar diretamente a relação definida pelo modelo de sorção linear expresso pela Equação (7), como foi feito na Equação (6).

É frequente encontrar a equação de transporte de solutos escrita em função do fator de retardamento (R), como exibida a seguir, para uma direção de fluxo x (unidimensional):

$$\frac{\partial(\theta RC)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta D \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \frac{\partial(qC)}{\partial x} - r \quad (\text{Eq. 13})$$

O fator de retardamento é encontrado pela unificação dos dois termos à esquerda na Equação (10) e aplicando-se um modelo de sorção para escrever a concentração na fase sólida (S_s) em função da concentração do soluto na fase aquosa (C). Assim, se for adotado o modelo linear de sorção da Equação (7), o fator de retardamento é definido por:

$$R = 1 + \frac{\rho_d K_d}{\theta} \quad (\text{Eq. 14})$$

Fetter (1999) apresenta os fatores de retardamento correspondentes para os modelos no equilíbrio de Freundlich (R_F) e de Langmuir (R_L):

$$R_F = 1 + \frac{\rho_d K N C^{N-1}}{\theta} \quad (\text{Eq. 15})$$

$$R_L = 1 + \frac{\rho_d}{\theta} \left(\frac{s_m \cdot K_L}{(1 + s_m C)^2} \right) \quad (\text{Eq. 16})$$

Nesses dois casos, o fator de retardamento deixa de ser apenas uma característica da espécie e do solo em conjunto e torna-se uma função da concentração do soluto na fase aquosa.

Batalha *et al.* (2011) apresentam os resultados da simulação do avanço do ^{226}Ra em um solo não saturado do Cerrado brasileiro, realizada com o pacote HYDRUS-HP1 (PC-Progress Ltd. Co.), que resolve numericamente as equações de fluxo de água e de transporte com reações geoquímicas. A fonte do radionuclídeo era a aplicação de fosfogesso na superfície, e a espécie só alcançaria cerca de 1,0 m de profundidade em 200 anos, com concentrações inferiores a $3 \times 10^{-6} \text{ mmol/cm}^3$. Esse trabalho ilustra a utilidade prática dos modelos de previsão, sobretudo no caso de análises em longo prazo, e demonstra a baixa mobilidade de algumas espécies na zona não saturada, mesmo levando-se em conta o umedecimento sazonal pela precipitação ao longo do tempo.

Outros trabalhos com simulação bidimensional de fluxo em regime permanente e transporte de solutos através do pacote HYDRUS-2D/3D, como de Alfaro Soto *et al.* (2015), analisam o potencial de contaminação da aplicação de vinhaça como fonte de nutriente utilizada na agricultura. Os resultados indicam que o transporte de íons provenientes da vinhaça em determinadas concentrações pode apresentar alto potencial de contaminação de águas subterrâneas e superficiais.

2.2.2 Transporte de solutos na condição de não equilíbrio físico ou químico

Eventualmente, em particular nos solos tropicais muito intemperizados, o transporte de contaminantes pode não ser adequadamente descrito por modelos de transporte em equilíbrio.

O não equilíbrio físico pode ser decorrente da presença de heterogeneidades físicas na estrutura do solo, como fissuras, macrofeições geológicas na condição de campo ou, simplesmente, uma distribuição heterogênea dos poros. A presença de regiões distintas de poros com diferenças significativas de tamanho, como nos solos tropicais que tendem a formar agregados na condição natural, acarreta uma heterogeneidade macroscópica no fluxo da água. Um exemplo de fluxo de água preferencial pode ser visto em Silveira *et al.* (2005), em que medidas de poropressão em um ensaio de infiltração no campo mostram a chegada da água a 2,0 m de profundidade antes que a frente de saturação alcançasse 1,20 m de profundidade pelo fluxo através da matriz do solo. Além de influir na curva de retenção de água do solo e na função de condutividade hidráulica não saturada, essa heterogeneidade influencia o transporte dos solutos, que podem migrar por difusão entre as diferentes regiões, além de interferir nos mecanismos de transferência de massa entre fases, como a sorção.

O modelo de transporte em não equilíbrio físico mais conhecido é o modelo de dupla porosidade ou de não equilíbrio físico de duas regiões, ou ainda modelo móvel-imóvel, de van Genuchten e Wierenga (1976). Esse modelo divide o espaço poroso assumindo que a fase líquida pode ser particionada em duas regiões distintas, uma com conteúdo de água móvel (que flui) e outra com conteúdo de água imóvel (estagnada), e que a troca de contaminantes entre as duas regiões líquidas pode ser modelada como um processo de troca de primeira ordem. As equações para o fluxo de água desse modelo são baseadas na formulação mista da Equação de Richards, que descreve o fluxo de água nos macroporos ou poros interagregados (via de fluxo preferencial), e na equação de balanço de massa, para descrever a dinâmica de umidade na matriz ou poros intra-agregados (van

Genuchten & Wierenga, 1976; van Genuchten & Wagenet, 1989; Gerke & van Genuchten, 1993).

O não equilíbrio químico pode ser relacionado à cinética das reações, com taxa limitada em relação à velocidade de avanço do soluto no meio, a efeitos de histerese no processo de sorção e dessorção, e à heterogeneidade química dos sítios de sorção presentes no solo (mistura de minerais com diferentes comportamentos individuais). Existem modelos que incluem a cinética por meio de um coeficiente de primeira ordem, e outros que admitem dois tipos de sítios de sorção, um grupo em equilíbrio e o outro cinético (van Genuchten & Wagenet, 1989; Toride *et al.*, 1993).

Soto e Kiang (2013) mostram que a aplicação de modelos teóricos da função de permeabilidade relativa da água na condição não saturada sem levar em conta a distribuição bimodal dos poros pode levar a erros de duas ou mais ordens de grandeza no caso de solos com dupla porosidade. Foram usados dados de solos típicos dos estados de São Paulo e Paraná com essa característica. De modo geral, com uma exceção, o uso de modelo unimodal resulta na subestimação da condutividade hidráulica em uma mesma condição de conteúdo volumétrico ou sucção. Consequentemente, em algumas situações práticas, pode levar a erros contra a segurança na previsão do avanço de uma frente de contaminação.

2.2.3 Determinação dos parâmetros de transporte na condição não saturada

As equações (10) e (11), em conjunto com a equação para fluxo de água, requerem a determinação dos seguintes parâmetros e propriedades para o solo e o contaminante de interesse: a massa específica aparente seca (ρ_d) e a porosidade (n) do solo, o fator de tortuosidade (τ), a relação entre umidade volumétrica e sucção ($\theta \times \Psi$), a condutividade hidráulica (k_{sw}) e a umidade volumétrica ($\theta_s = n$) na condição saturada, a função da condutividade hidráulica com a umidade ($k \times \theta$), as dispersividades longitudinal (α_L) e transversal (α_T), e o coeficiente de difusão molecular da espécie em diluição infinita (D_o). Para representar o termo fonte da Equação (10), é preciso também saber as constantes de decaimento radioativo (λ_R) e de biodegradação (λ_B) do contaminante, quando for o caso, e o comportamento de sorção da espécie pelo solo, para determinar os coeficientes do modelo de sorção em equilíbrio mais adequado. Alguns desses parâmetros podem ser obtidos na literatura, outros correspondem ao comportamento do solo para fluxo de água na condição não saturada, já abordado em capítulos anteriores. Especificamente para a modelagem do transporte de contaminantes, resta a determinação experimental das dispersividades e, consequentemente, do coeficiente de dispersão e dos parâmetros de sorção.

Existem três tipos básicos de ensaios usuais para aplicação em solos saturados: o ensaio de sorção ou de batelada, o ensaio de difusão, no qual o fluxo de água é impedido ($v_x = 0$), e o ensaio de coluna, que é um ensaio semelhante ao de permeabilidade, mas com a coleta periódica do efluente para análise química.

2.2.3.1 Ensaio de sorção

O ensaio consiste em preparar suspensões com a mesma razão solo seco:solução, utilizando soluções com diferentes concentrações da espécie de interesse. Essas suspen-

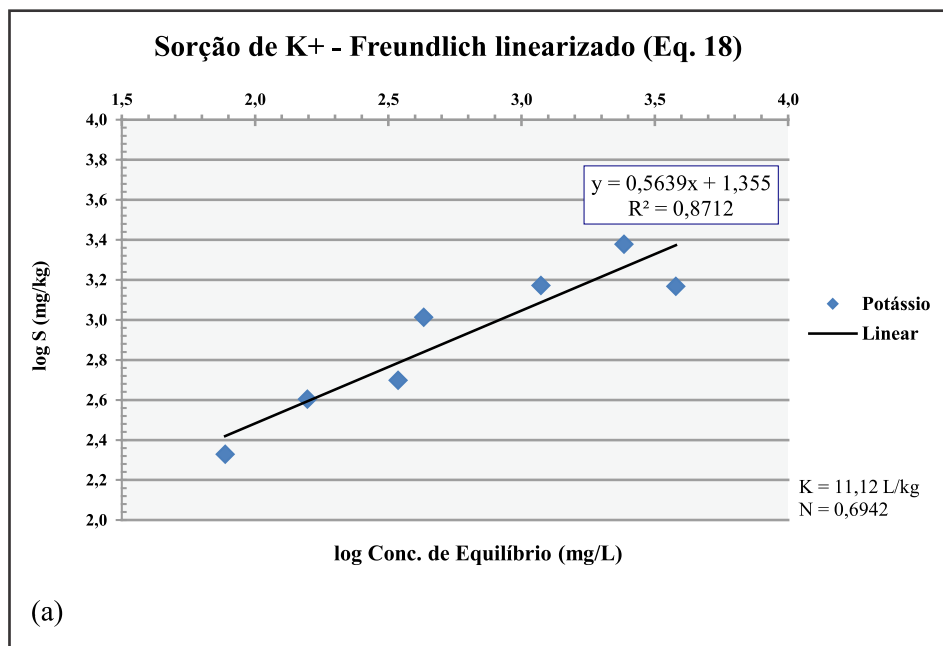
sões são agitadas até o equilíbrio e, em seguida, é determinada a concentração de equilíbrio na solução. A diferença entre a concentração inicial e a final representa a massa adsorvida pelo solo. Os resultados são plotados em um gráfico como na Figura 2, e é ajustado um modelo de sorção para definir os parâmetros correspondentes conforme equações (7), (8) e (9). Para esse ajuste, são usadas as formas linearizadas dos modelos de sorção não linear apresentadas nas Equações (18) (Fetter, 1999) e (19) (Langmuir, 1997), a seguir.

O documento mais conhecido sobre os procedimentos e cuidados desse ensaio é o relatório técnico da USEPA (1992) – EPA/530-SW-87-006-F, disponível gratuitamente na página da agência americana. Mais recente, a norma técnica D4646-2004 da ASTM apresenta um procedimento simplificado para determinação em 24 horas, enquanto o documento da USEPA prescreve uma etapa preliminar de estudo do tempo de equilíbrio, variando de 1 hora a 72 horas.

$$\text{Freundlich} \rightarrow \log S_{\text{ads}} = \log K + N \cdot \log C_{\text{eq}} \quad (\text{Eq. 18})$$

$$\text{Langmuir} \rightarrow \frac{1}{S_{\text{ads}}} = \frac{1}{S_m K_L C_{\text{eq}}} + \frac{1}{S_m} \quad (\text{Eq. 19})$$

A Figura 3 apresenta um exemplo de linearização da adsorção de K^+ por um solo residual saprolítico pelos dois modelos. Os dados utilizados foram obtidos por Mendonça (2000).



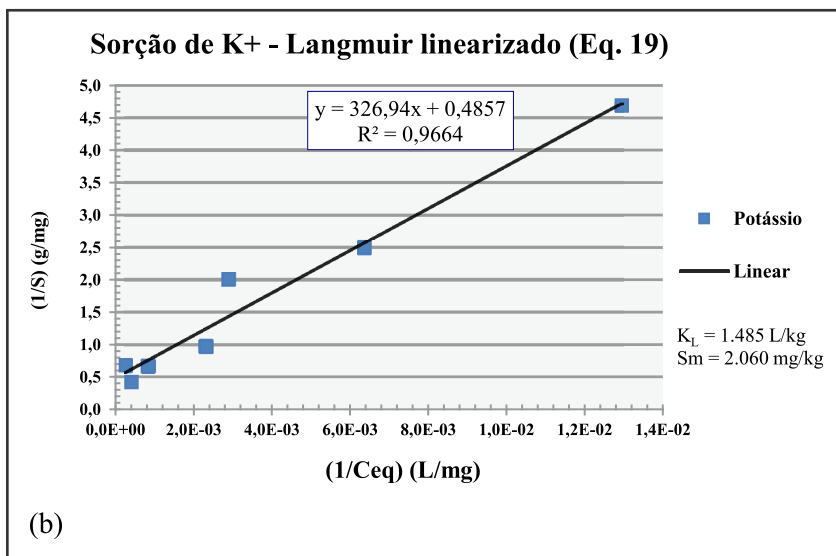


Figura 3 – Exemplo de ajuste dos resultados de um ensaio de batelada pelas formas linearizadas dos modelos (a) de Freundlich e (b) de Langmuir

2.2.3.2 Ensaio de difusão

Como mostrado na Figura 4(a), o esquema experimental mais comum do ensaio de difusão pura consiste no modelo de um reservatório simples, em que a amostra de solo é colocada em contato com uma solução contendo o soluto na concentração de interesse (C_0). A base da célula é selada de modo a não permitir o fluxo da água. Não existe uma norma de procedimento de ensaio, e a configuração mais adotada no Brasil é aquela adaptada do esquema experimental apresentado por Barone *et al.* (1989). O conjunto é deixado em repouso na bancada e, depois de um tempo previamente estabelecido por tentativas, de modo que a concentração na base da amostra não se altere, o conjunto é desmontado, a amostra de solo é fatiada e a água dos poros é extraída de cada fatia para análise química, assim como a solução final no reservatório. O perfil de concentração final ao longo da amostra é interpretado por um modelo teórico e é determinado o coeficiente de difusão efetivo (D_e), que inclui o efeito da tortuosidade em relação ao coeficiente teórico em solução (D_0) e pode também refletir algum retardamento devido à sorção. Barbosa *et al.* (1996) apresentaram ensaios de difusão dos íons mais frequentes em uma amostra indeformada de argila organo-salina de estuário, saturada, e utilizaram os valores de concentração de Cl^- e a Equação (5) para determinar o fator de tortuosidade ($\tau \cong 0,20$ para $n = 0,80$), tendo constatado que esse íon se comportou como uma espécie não reativa. Como muitos solos apresentam capacidade de adsorção de ânions, nem sempre esse procedimento é válido.

Para garantir que não ocorra fluxo advectivo através da amostra, além de selar o fundo da célula, trabalha-se normalmente com o solo na condição saturada. Na condição não

saturada, ocorre difusão na fase aquosa e na fase gasosa, além das interfaces ar-água e solo-água, e o coeficiente de difusão efetivo observado experimentalmente é o somatório de todos os processos, sendo também variável com a umidade volumétrica, como ocorre com a condutividade hidráulica. Experimentalmente, se a amostra de solo estiver não saturada, o ensaio estático representado na Figura 4(a) irá acarretar um fluxo advectivo através da amostra devido ao gradiente de pressão, interferindo em todas as variáveis.

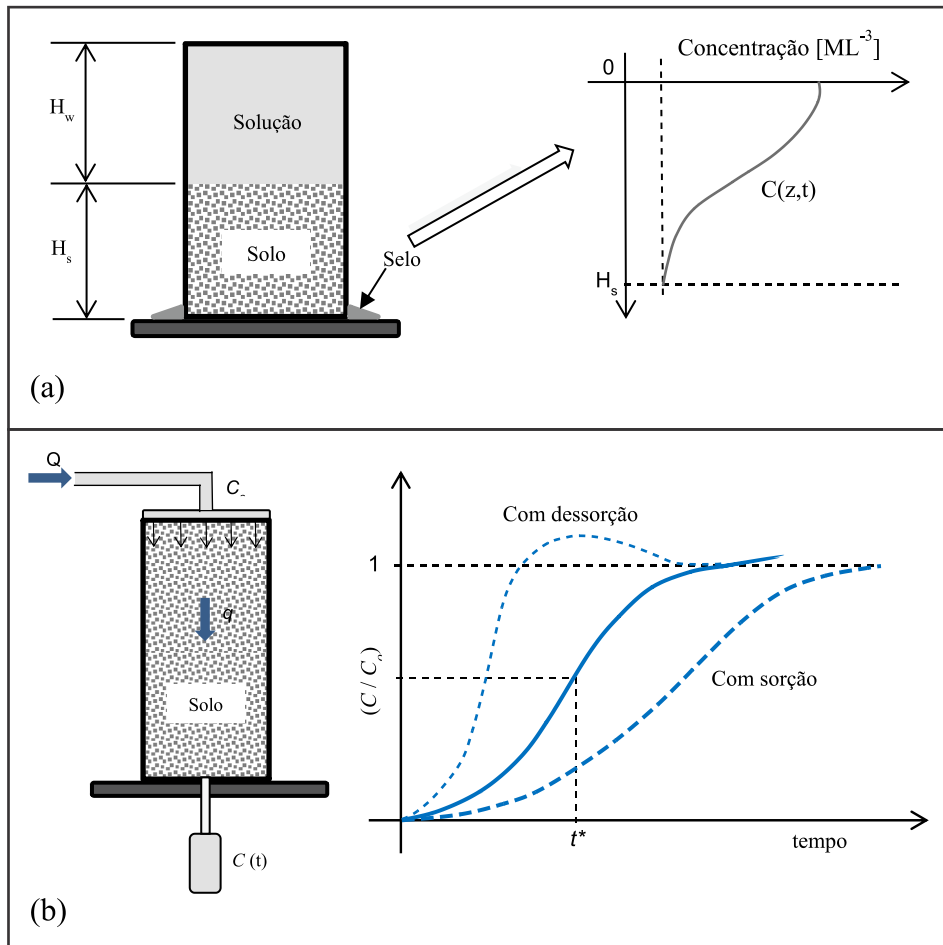


Figura 4 – Representação esquemática dos ensaios (a) de difusão pura com reservatório simples; e (b) de coluna, para a condição saturada (t^* é o tempo para passagem de 1 volume de vazios da solução)

Campos *et al.* (1997) apresentam uma proposta de esquema experimental para ensaios de difusão na condição não saturada, em que são utilizados dois reservatórios, um acima e outro abaixo da amostra, para garantir a mesma sucção no topo e na base da amos-

tra de solo, e, assim, a condição de fluxo advectivo nulo. O processo de difusão, no entanto, pode ser interpretado em regime transiente a partir do reservatório fonte com concentração decrescente com o tempo, à semelhança do ensaio descrito para a condição saturada.

2.2.3.3 Ensaio de coluna

O ensaio de coluna é uma adaptação do ensaio de permeabilidade, em que, além da medição da vazão, o efluente é coletado para determinar a concentração da espécie química com o tempo, como mostrado esquematicamente na Figura 4(b). Tal como o ensaio de difusão, foi idealizado originalmente para a amostra de solo na condição saturada. Nessa condição, o tempo pode ser representado pelo número de volumes de vazios do solo que é percolado. Para espécies não reativas, a curva de concentração relativa *versus* o número de volumes de vazios alcança uma razão $(C/C_0) \cong 0,5$ após a passagem de 1 volume de vazios de solução pela amostra. Quando ocorre sorção e, portanto, retardamento, a curva fica abaixo, como mostrado na Figura 4(b). Todas as curvas da Figura 4(b) representam resultados para o transporte na condição de equilíbrio físico e químico.

A Figura 5 é uma representação esquemática do transporte de um soluto em condição de não equilíbrio. Diferente da condição de equilíbrio, em que a curva de avanço do soluto apresenta um formato simétrico, em condições de não equilíbrio, não existe essa simetria; e como os processos são dependentes do tempo, observa-se um lento e arrastado avanço da curva até atingir a razão $C/C_0 \cong 1$. Pode-se observar que, em situação de não equilíbrio físico, a frente de contaminação chega mais rapidamente, confirmando a importância do erro apontado por Soto e Kiang (2013) na previsão do transporte de solutos em meio não saturado em solos com dupla porosidade por modelos que não levem em consideração essa característica.

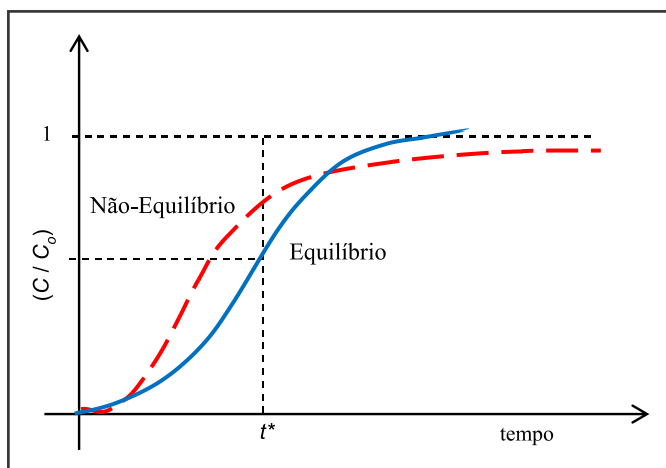


Figura 5 – Representação esquemática da curva de concentração relativa de uma espécie não reativa em um ensaio de coluna na condição saturada, em equilíbrio e em não equilíbrio (t^* é o tempo para passagem de 1 volume de vazios da solução)

Existem diversas configurações e procedimentos de ensaio reportados na literatura: i) a amostra pode ser confinada em uma célula cilíndrica de paredes rígidas ou em uma membrana flexível dentro de uma câmara, como no ensaio triaxial; ii) o fluxo pode ser induzido pela aplicação de uma carga hidráulica constante e a vazão será consequência da condutividade hidráulica do solo ou pode ser realizado com uma vazão constante controlada por uma bomba e o gradiente hidráulico desenvolvido dentro da amostra será resultante da condutividade hidráulica do solo; iii) as dimensões do corpo de prova (coluna) variam de poucos centímetros a cerca de 1,0 m; iv) o fluxo pode ser descendente ou ascendente (preferível). Os resultados são interpretados por um modelo teórico contemplando todos os mecanismos: advecção, difusão e sorção/dessorção. Quando se dispõe de resultados dos ensaios de sorção e de difusão, os parâmetros medidos podem ser utilizados como dados de entrada para a interpretação do ensaio de coluna tanto em modelos teóricos de transporte de soluto em condição de equilíbrio quanto em não equilíbrio, como mostrado em Bezerra-Coelho (2016) e Alcântara *et al.* (2020).

A norma D4874-95/2006 da ASTM descreve um procedimento de ensaio para análise do lixiviado em amostras de solo ou resíduo em uma coluna de 30 cm de altura e 10 cm de diâmetro, com fluxo induzido pela aplicação de pressão no reservatório fonte após estágio preliminar de saturação. No caso de solos de baixa permeabilidade e/ou alta atividade físico-química, no entanto, ensaios com colunas de grande altura podem se mostrar inviáveis devido à longa duração. Por esse motivo, alguns trabalhos reportam ensaios realizados com amostras de pequena altura (2 cm), mas, nesse caso, não se obtém informação sobre a dispersividade.

Existe uma variedade de equipamentos disponíveis comercialmente, alguns permitindo a aplicação e o controle de sucção na amostra e a utilização de tensiômetros ao longo da coluna para monitoramento durante o ensaio, permitindo a realização de ensaios de coluna na condição não saturada. Miranda *et al.* (2004) reportam ensaios de coluna de 20 cm de altura e 5 cm de diâmetro em amostras de Latossolo Vermelho Amarelo moldadas em laboratório na condição não saturada. A coluna era constituída de anéis em PVC, e o ensaio foi realizado em dois estágios: um estágio inicial com água até a estabilização do fluxo (sem atingir a saturação de toda a coluna), e um segundo estágio com a solução de nitrato e potássio para a análise do transporte.

Pereira *et al.* (2011) apresentam relações derivadas empiricamente para o coeficiente de distribuição (K_d) e o coeficiente de dispersão longitudinal (D_L) em função do teor de argila e da concentração inicial dos elementos K^+ e Cu^{++} para solos brasileiros na condição saturada. As relações foram obtidas pelo tratamento estatístico de resultados de ensaios em laboratório publicados na literatura. A variedade de fatores de influência sobre os resultados exigiu o estabelecimento de equações com até 11 termos para a obtenção de bons fatores de correlação ($r^2 = 0,83$ a $0,99$). Na ausência de dados experimentais, essas relações podem ser aplicadas para uma estimativa preliminar, porém, apenas para os elementos citados.

2.3 Exercícios para pensar

1) Dois solos apresentam o mesmo diâmetro médio (D_{50}) de partículas, um com distribuição granulométrica uniforme e o outro com granulometria bem distribuída. Qual

dos dois espera-se que apresente maior fator de tortuosidade, e qual deles maior razão entre as dispersividades (α_L/α_T)? Em qual dos dois solos deve ser esperado um avanço mais rápido do contaminante em solução, considerando-se apenas os aspectos físicos e a mesma porosidade total?

2) A secagem do solo pode ser uma alternativa de contenção de contaminantes em um estrato de solo não saturado? Analise o efeito da secagem sobre os parâmetros envolvidos no transporte do soluto através do solo, admitindo-se o meio rígido.

3) No caso de solos com teor significativo de argila, o processo de secagem pode induzir a abertura de trincas e fissuras. O que pode ocorrer, nesse caso, em relação ao avanço da frente de contaminação?

3. CONTAMINANTES ORGÂNICOS

3.1 Contaminantes orgânicos mais frequentes

Os compostos orgânicos, por definição, são aqueles que possuem carbono e, usualmente, hidrogênio e oxigênio como os principais elementos da cadeia estrutural. O carbono é o elemento chave, mas alguns compostos são considerados exceção nessa classificação, como o dióxido de carbono (CO_2), os bicarbonatos (HCO_3^-), o ácido carbônico (H_2CO_3) e os carbonatos (CO_3^{2-}), que são inorgânicos.

O carbono é um elemento com propriedades peculiares que permitem uma diversidade de ligações e de formação de compostos: i) cada átomo permite quatro ligações covalentes e até três ligações com elementos diferentes; ii) pode ligar-se a elementos eletropositivos ou eletronegativos (vide Tabela 1); iii) permite arranjos diversos e apresenta isomeria de posição (compostos de mesma fórmula química mas com arranjos distintos têm propriedades distintas); iv) as estruturas formadas podem se estender indefinidamente (estruturas em cadeia, estruturas cíclicas). Os compostos orgânicos podem ter origem natural (óleos vegetais, óleos e gorduras animais, açúcares, etc.), ser produzidos por fermentação (álcoois, antibióticos, ácidos orgânicos, etc.) ou ainda sinteticamente. Hoje já são conhecidos mais de 1 milhão de compostos, e é impossível pensar em uma sociedade sem as substâncias orgânicas manufaturadas, como os plásticos em geral.

Em linhas gerais, os compostos orgânicos podem ser divididos em alifáticos (estrutura em cadeia linear ou cíclica), aromáticos (estrutura cíclica em forma de anel onde cada C tem apenas uma ligação covalente disponível) ou ainda os heterocíclicos (que também apresentam estrutura em forma de anel, mas com um elemento diferente do carbono como parte desse anel, sendo O e N os mais usuais). Serão ressaltados os grupos de maior interesse em problemas de contaminação de solos, sem a preocupação em seguir a organização química em grupos funcionais.

3.1.1 Hidrocarbonetos de petróleo

Os hidrocarbonetos são compostos de carbono e hidrogênio. Existem hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, e o maior interesse prático se relaciona aos hidrocarbonetos

de petróleo. Destes, a série do benzeno tem particular interesse porque está presente nas misturas que constituem os combustíveis, como a gasolina e o óleo diesel. São compostos aromáticos, sendo o benzeno o mais simples, e os demais são tolueno, xilenos (o-xileno, m-xileno, p-xileno) e etilbenzeno. Essa série é conhecida como o grupo BTEX.

Outro grupo bastante frequente em problemas de contaminação de solos e sedimentos é dos hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA), que é, normalmente, listado como uma série de 10 compostos em padrões ambientais de controle de qualidade de águas e solos: antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(k)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno, benzo(a)pireno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno, fenantreno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, e naftaleno. Tais compostos ocorrem, em geral, em processos de combustão, não apenas na queima de combustíveis, mas também em incêndios e erupções vulcânicas.

3.1.2 Compostos organoclorados e organofosforados

Vários compostos orgânicos apresentam o elemento cloro em diferentes ligações, dando origem a grupos distintos, a maioria de elevada toxicidade e persistência no solo, constituindo um problema ambiental relevante. Exemplos são: a série de benzenos clorados; os etenos clorados, em particular o cloreto de vinila, os dicloroetenos (1,1; 1,2-cis; 1,2-trans), o tricloroeteno (TCE) e o tetracloroeteno ou percloroetileno (PCE); e as bifenilas policloradas (PCBs), cuja utilização em vários produtos industriais (como óleo para transformadores, plastificantes, etc.) foi proibida em vários países, inclusive no Brasil.

Pesticidas organoclorados resultam, com frequência, em problemas ambientais graves, e o mais conhecido é o DDT (diclorodifeniltricloroetano) e seus produtos de degradação DDD, DDE e DDA, e os isômeros HCH (hexaclorociclohexano). Pesticidas organofosforados também são altamente tóxicos (Malathion, Methylparathion e outros).

Muitos compostos organoclorados são altamente voláteis e constituem sobretudo poluentes atmosféricos, e, no solo, migram através da fase gasosa nos estratos não saturados.

3.1.3 Compostos orgânicos nitrogenados

Nos pesticidas, os compostos orgânicos nitrogenados constituem o grupo dos carbamatos, mas o grupo de compostos nitrogenados mais conhecido é o dos compostos nitro aromáticos, 2,4,6-Trinitrotolueno (TNT) e nitroaminas (RDX e HMX), frequentes em sítios de atividades militares.

3.1.4 Classificação como NAPL

Muitos dos compostos orgânicos possuem solubilidade em água muito baixa, e alguns podem ser considerados imiscíveis. Como o solo sempre apresenta um conteúdo de água, e esta tem preferência no contato com a superfície das partículas sólidas, essa propriedade tem um papel determinante no comportamento dos compostos em relação ao avanço e à interação com os solos. Os compostos orgânicos líquidos que podem ser con-

siderados imiscíveis são denominados NAPLs, ou seja, *nonaqueous phase liquids*. Dentro desse grupo, os compostos que apresentam densidade maior do que a da água são denominados DNAPLs (*dense nonaqueous phase liquids*) e aqueles com densidade menor do que a da água, LNAPLs (*light nonaqueous phase liquids*).

3.2 Propriedades relevantes e mecanismos de transporte em subsuperfície

Os contaminantes orgânicos podem existir no meio poroso em quatro fases distintas, a saber: livre (líquida imiscível), dissolvida na fase aquosa, adsorvida às partículas de solo e gasosa. A fase livre pode ser dividida ainda em uma fase livre propriamente dita, considerada móvel, e uma fase livre residual, considerada imóvel, que é a fração aprisionada em alguns locais da massa de solo devido à relação entre o tamanho das moléculas e o tamanho dos poros e também à presença de água que os líquidos orgânicos não conseguem deslocar em alguns desses poros. O avanço dos compostos orgânicos através da zona não saturada envolve os mecanismos de advecção, dispersão e difusão nas fases aquosa e gasosa do solo, além do movimento da fase livre por ação da gravidade ou por gradientes de pressão e de concentração e que requer o deslocamento da água e do ar dos vazios que atravessa. A Figura 6 ilustra os mecanismos envolvidos, que incluem os processos de dissolução do composto na fase aquosa e de volatilização na fase gasosa. Cada composto orgânico apresenta uma relação de equilíbrio entre as frações nas três fases, que depende de parâmetros ambientais, como temperatura e pressão.

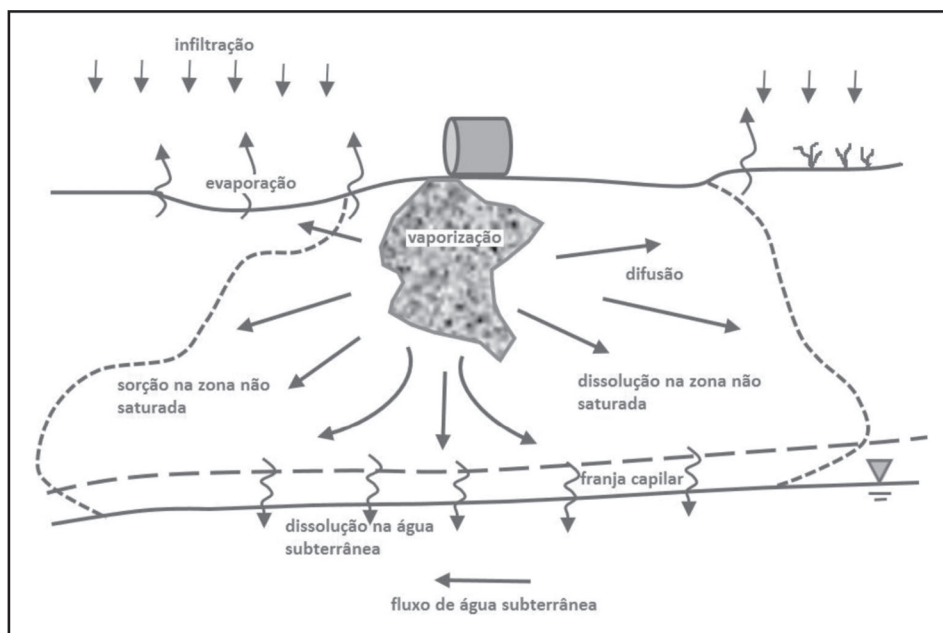


Figura 6 – Mecanismos de transporte do contaminante orgânico na zona não saturada

À medida que o contaminante migra através da zona não saturada e alcança a porção saturada do solo, ocorre uma interação entre esse contaminante e os constituintes do solo (sólidos, água e ar). Tal processo de interação implica mudanças de todos os agentes envolvidos (solo, ar e água presentes nos vazios, e contaminante) em relação às suas condições iniciais. Esses mecanismos de interação podem ser de natureza físico-química e/ou biológica e levam à transferência de massa das suas diversas fases (residual, livre, dissolvida, adsorvida, etc.) entre os constituintes do solo.

As propriedades mais relevantes dos compostos orgânicos que governam o seu transporte e as interações ao longo da trajetória são peso molecular e densidade, viscosidade, solubilidade em água, pressão de vapor, constante de Henry e densidade de vapor. A constante de Henry representa a proporcionalidade entre a pressão de vapor de um soluto na fase gasosa acima da solução e a concentração na solução aquosa. Além dessas, para as interações com o solo, são ainda importantes a polaridade e a constante dielétrica do composto orgânico e o grau de biodegradabilidade.

Os compostos orgânicos de média à alta solubilidade em água devem avançar como solutos, a menos da fração volátil, quando for o caso, que irá avançar através da fase gasosa do solo. Para esse tipo de composto, as fases livre e residual são pequenas ou inexistentes. Esses compostos podem ter seu transporte através da água do solo analisado pela formulação apresentada para os solutos inorgânicos. Por outro lado, a sua solubilidade na água do solo facilita o contato com as partículas sólidas e os efeitos dessa proximidade sobre a estrutura do solo, como pode ser explicado na teoria da dupla camada de Gouy-Chapman pelo efeito da diminuição da constante dielétrica sobre o arranjo das partículas coloidais de argila (causando a floculação).

Os compostos orgânicos do tipo NAPL, por outro lado, apresentam todas as frações citadas, com presença significativa de fase livre e fase residual. Os DNAPLs terão sua trajetória dominada pela ação da gravidade e atravessam verticalmente tanto a zona não saturada quanto o aquífero. Os LNAPLs, por sua vez, têm sua trajetória vertical através da zona não saturada interrompida pela superfície freática, onde formam uma camada de fase livre sobrenadante.

3.3 Fluxo multifásico de água, ar e NAPL

O movimento de líquidos imiscíveis na água nas zonas vadosa e saturada envolve os diversos processos anteriormente mencionados e é afetado por diversos fatores, tais como o volume do vazamento e as propriedades do contaminante e do meio poroso. O conceito de escoamento multifásico aplica-se quando mais de uma fase está escoando simultaneamente. A complexidade para descrever esse escoamento parte não somente da quantidade de equações que devem ser resolvidas simultaneamente, mas do acoplamento existente entre as fases.

O transporte multifásico em um meio poroso possui certas particularidades. Dentre as características mais distintas desse tipo de escoamento, pode-se citar a ocorrência de fluxos preferenciais, em que cada fase escoar com uma velocidade distinta das demais. A descrição matemática desse escoamento para múltiplas fases (p) é, geralmente, realizada a partir da forma ge-

neralizada da Equação de Darcy, apresentada na Equação (20), em termos de carga hidráulica equivalente, assumindo-se que é válida em todos os instantes (Parker, 1989).

$$q_{pi} = - \frac{k_{rp} k_{swij}}{\mu_{rp}} \left(\frac{\partial h_p}{\partial x_j} + \rho_{rp} e_j \right) \quad (\text{Eq. 20})$$

em que:

i, j = índices de direção ($i, j=1,2,3$), com valores repetidos indicando a notação de soma de tensor

p = índice de fase

q_{pi} = vazão volumétrica da fase p na direção i [$L^3 L^{-2} T^{-1} = L T^{-1}$]

k_{rp} = permeabilidade relativa do solo à fase p [-]. Essa permeabilidade pode variar de 0 (quando a fase p não está presente) a 1 (quando o meio é saturado com a fase p)

$k_{swij} = K_{ij} \rho_w g / \mu_w$ = condutividade hidráulica saturada do solo [$L T^{-1}$]

K_{ij} = permeabilidade intrínseca do solo [L^2]

ρ_w = massa específica da água [ML^{-3}]

g = aceleração da gravidade [$L T^{-2}$]

μ_w = viscosidade absoluta da água [$ML^{-1} T^{-1}$] $\equiv$ [$FT L^{-2}$]

$\mu_{rp} = \mu_p / \mu_w$ = viscosidade relativa da fase p [-]

$h_p = P_p / g \rho_w$ = carga de pressão equivalente para a fase p [L]

P_p = pressão absoluta na fase p [$ML^{-1} T^{-2}$] $\equiv$ [FL^{-2}]

$\rho_{rp} = \rho_p / \rho_w$ = densidade relativa da fase p [-]

$e_j = \partial Z / \partial x_j$ = componente j de um vetor unitário gravitacional, onde Z é a elevação [-]

Segundo Parker (1989), essa equação é empírica e envolve várias premissas implícitas, destacando-se: (i) o fluxo de cada fase p não é diretamente afetado pelos gradientes de pressão das outras fases; (ii) validade do conceito da permeabilidade intrínseca como único parâmetro para separar a dependência do fluxo em relação às propriedades do fluido e às características do meio poroso. A primeira hipótese não é necessariamente verdadeira, mas pode ser considerada válida se as zonas de deslizamento (pela diferença entre os escoamentos) nas interfaces das fases forem finas quando comparadas à espessura total das fases. A segunda hipótese é verdadeira se o solo não apresentar alterações físicas (mudança estrutural, variação volumétrica por expansão ou compressão) em resposta à passagem do fluido. Sabe-se, no entanto, que essas alterações ocorrem frequentemente, sobretudo em solos argilosos.

Analisando-se a Equação (20), é possível perceber que o escoamento de cada fase p é função de gradientes negativos de pressão e de gravidade, de forma inversamente proporcional à sua viscosidade e diretamente proporcional à sua permeabilidade relativa. O escoamento depende, portanto, tanto do grau de saturação da fase quanto da capilaridade, uma vez que a permeabilidade relativa reflete a capacidade de um fluido se mover no espaço poroso parcialmente ocupado por outros fluidos.

O grau de saturação em fluxo multifásico é definido pelas relações (21) a seguir, como saturação líquida total (S_t) e saturação de cada fase (S_l , S_o , S_g):

$$S_t + S_g = 1 \quad (\text{Eq. 21a})$$

$$S_t = S_l + S_o \quad (\text{Eq. 21b})$$

$$S_l = \frac{V_l}{V_v} \quad S_o = \frac{V_o}{V_v} \quad S_g = \frac{V_g}{V_v} \quad (\text{Eq. 21c})$$

em que: l é a fase aquosa; o é a fase NAPL (óleo); g é a fase gasosa.

Assim, para se modelar um sistema multifásico, deve-se aplicar a equação da conservação de massa para cada fase, valendo-se do princípio de que a variação de massa dentro de uma fase deve corresponder à diferença da massa que entra e sai do sistema, além de uma transferência de massa que pode ocorrer entre as fases. Assumindo uma condição de incompressibilidade tanto para os fluidos quanto para o meio poroso, Parker (1989) propôs essa conservação de massa no formato apresentado na Equação (22).

$$n_e \left(\frac{\partial \rho_p S_p}{\partial t} \right) = - \left(\frac{\partial \rho_p q_{pi}}{\partial x_i} \right) + \gamma_p \quad (\text{Eq. 22})$$

em que:

n_e = porosidade efetiva [-]

t = tempo [T]

ρ_p = densidade da fase p [ML^{-3}]

S_p = saturação da fase p [-]

γ_p = termo fonte que descreve a transferência de massa entre as fases p [$\text{ML}^{-3}\text{T}^{-1}$]

Substituindo-se a Equação (20) na Equação (22) e desenvolvendo para cada fase, chega-se a um conjunto de equações diferenciais governantes para a fase NAPL, a fase dissolvida e a fase vapor, representadas, de forma geral, na Equação (23). É importante notar que a solução da equação de cada fase é dependente da resolução das demais, uma vez que existe a interdependência entre as saturações residuais, que, por sua vez, são funções da permeabilidade relativa e da capilaridade.

$$n_e \left(\frac{\partial \rho_p S_p}{\partial t} \right) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\rho_p k_{rp} k_{swij}}{\mu_{rp}} \right) \left[\frac{\partial h_p}{\partial x_j} + \rho_{rp} e_j \right] + \gamma_p \quad (\text{Eq. 23})$$

Observações importantes:

1) A separação entre fases aquosa, oleosa e gasosa não significa que o NAPL está presente apenas na fase oleosa. De fato, como comentado anteriormente, ele está presente nas três fases, e as propriedades da fase aquosa e da fase gasosa dependem da sua composição química, ou seja, das frações dos compostos orgânicos que estão presentes em cada uma delas. Isso requer o conhecimento das equações de estado e relações constitutivas para cada fase, isto é, como variam a densidade, a viscosidade, e a permeabilidade relativa de cada fase com a variação da pressão e da composição (dados os processos de transferência de massa entre as fases), admitindo condição isotérmica.

2) O sistema de equações representado na forma geral da Equação (23) corresponde à modelagem do escoamento das três fases. Para analisar o transporte de um determinado composto presente nas fases aquosa e gasosa, os modelos tratam o problema da mesma forma como foi mostrado para o transporte de solutos inorgânicos, inserindo-se os mecanismos de dispersão e difusão. Trata-se, portanto, de uma modelagem muito complexa, que requer, necessariamente, métodos numéricos para a resolução (exemplos: Mattos de Sousa *et al.*, 2016b; Bortoni *et al.*, 2019; Alfaro Soto *et al.*, 2019).

3) Dada a complexidade do processo e da interdependência entre as fases, é extremamente difícil estabelecer procedimentos de ensaio para sistemas trifásicos em laboratório na forma como é feito para o transporte de solutos inorgânicos. Por esse motivo, os modelos teóricos são escritos em função das propriedades da água, do ar e do NAPL, e das relações constitutivas dos sistemas trifásicos como extensão das relações para os sistemas bifásicos ar-água, ar-óleo e água-óleo. Em capítulos anteriores, foram apresentadas as relações para o par ar-água.

3.3.1 Molhabilidade e tensões interfaciais

O conceito de molhabilidade já foi explicado para os dois fluidos, água e ar, em que a água é o fluido molhante nos poros do solo em relação ao ar, ocupando os poros menores, enquanto o ar ocupa os maiores. No caso de sistemas trifásicos, é assumido, convencionalmente, que a molhabilidade segue uma sequência bem definida de água, óleo e ar (do mais molhante para o menos molhante). Dessa forma, a água ocupa os vazios menores e está em contato com a superfície das partículas sólidas; o óleo ocupa os vazios em contato imediato com a água, e o ar ocupa o espaço remanescente em contato com o óleo (Figura 7).

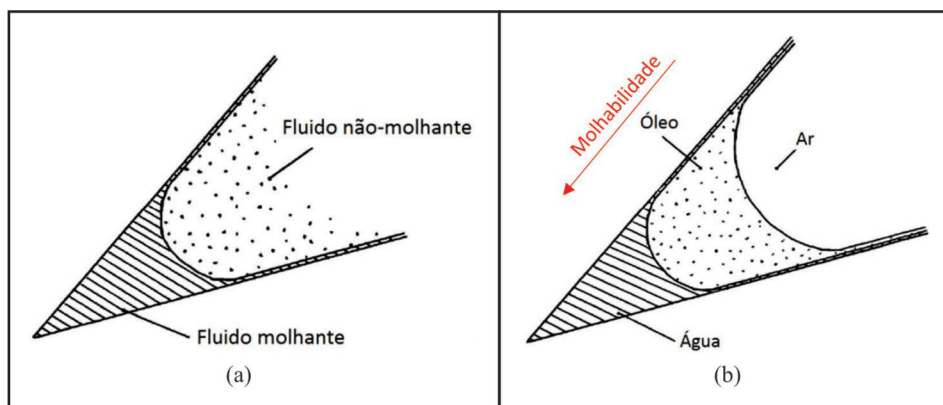


Figura 7 – Seção transversal idealizada dos vazios do solo:
(a) sistema bifásico e (b) sistema trifásico (adaptado de Parker, 1989)

A molhabilidade possui uma relação de dependência com as tensões interfaciais entre os fluidos. A tensão interfacial é expressa como força $[MLT^{-2}]$ por unidade de com-

primento [L] e refere-se ao trabalho necessário para separar uma área unitária de duas substâncias. No caso da interface entre dois líquidos imiscíveis ou aproximadamente imiscíveis, chama-se tensão interfacial líquida. A tensão interfacial líquida é diretamente relacionada à pressão capilar na interface NAPL-água, e é um fator que controla a mobilidade.

A tensão interfacial entre um líquido e o seu vapor é chamada de tensão superficial, e é responsável pelos efeitos capilares. A magnitude da tensão interfacial líquida é sempre menor do que a maior das tensões superficiais para os líquidos puros. Em geral, as tensões interfaciais decrescem com o aumento da temperatura e podem ser afetadas por variações no pH, presença de agentes tensoativos e gases na solução. Valores de tensões interfaciais e de superfície, para NAPL e químicos orgânicos, podem ser encontrados em Mercer e Cohen (1990) e Poling *et al.* (2001).

3.3.2 Relações constitutivas k-S-P em sistemas trifásicos

Relações constitutivas típicas para sistemas multifásicos consistem em relações entre permeabilidade, grau de saturação e pressão (k-S-P), em transferência de massa entre as fases e em reações químicas envolvendo o soluto presente na mistura trifásica (Miller *et al.*, 1998). Os processos de transferência de massa entre as fases e as reações químicas envolvendo o contaminante orgânico são assuntos de extensa bibliografia e são resumidamente apresentados mais adiante. As relações k-S-P dependem fortemente da estrutura dos poros, do meio e das características dos fluidos e têm sido objeto de extensa pesquisa. Uma revisão interessante sobre o assunto é apresentada no Capítulo 7 de Dane e Topp (2002), pelos autores R. J. Lenhard, M. Oostrom e J. H. Dane.

A dificuldade de medir essas relações k-S-P em sistemas trifásicos justifica o uso de modelos que possam prever essas relações. Desde a primeira metade do século passado, com os estudos realizados por Leverett (1941), essas relações em sistemas trifásicos têm sido estudadas e foram inicialmente estimadas a partir de medidas realizadas em sistemas bifásicos. De acordo com Miller *et al.* (1998), a modelagem dessas relações k-S-P pode ser subdividida em três componentes, a saber: saturação-pressão capilar (S-P), permeabilidade-saturação (k-S) e modelos que consideram os efeitos da histerese, isto é, comportamento dependente do histórico de saturação.

A teoria da extensão das relações constitutivas S-P do sistema bifásico água-ar para o sistema trifásico água-óleo-ar considera a sequência de molhabilidade mostrada na Figura 7 (b). Segundo Leverett (1941) e, posteriormente, Parker *et al.* (1987) e Lenhard e Parker (1987b), a saturação aquosa (S_i) depende apenas da diferença de pressão entre as fases aquosa e oleosa, e a saturação líquida total (S_l) depende apenas da diferença de pressão entre as fases oleosa e gasosa, conforme definições nas Equações (21). Assim, é possível trabalhar com pares de fluidos em sistemas bifásicos (água-óleo; óleo-ar) a partir da relação constitutiva água-ar para o solo de interesse e se conhecidas as tensões interfaciais entre cada par de fluidos. A Figura 8 apresenta exemplos de curvas de retenção obtidas para os sistemas bifásicos ar-água, óleo-água e ar-óleo, e a curva obtida a partir da aplicação da teoria da extensão.

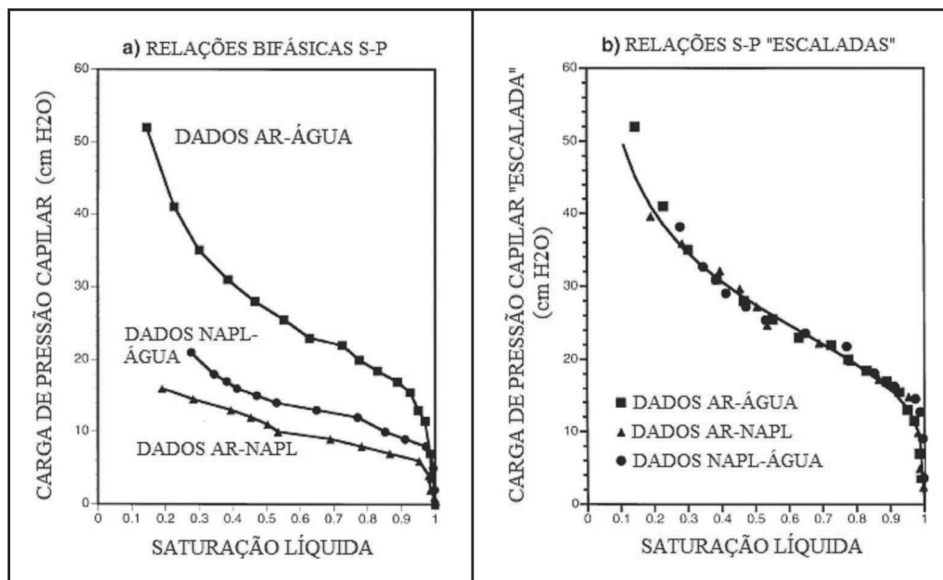


Figura 8 – Exemplos de curvas características obtidas: (a) para sistemas bifásicos ar-água, óleo-água e óleo-ar, e (b) curva “escalada” utilizando a teoria da extensão (Fonte: R. J. Lenhard, M. Oostrom e J. H. Dane, Capítulo 7 de Dane e Topp, 2002)

A permeabilidade relativa é um coeficiente que reflete a capacidade de um fluido se mover através dos espaços vazios de um meio poroso, que é parcialmente ocupado por outro(s) fluido(s). Quando um fluido de fase p preenche completamente os espaços vazios interconectados, a permeabilidade relativa para essa fase p é 1; e quando a fase p não está presente (ou seja, os poros contendo a fase p não são interconectados), a permeabilidade relativa para essa fase p é 0. Portanto, a permeabilidade relativa é uma função da saturação, $k_{rp}(S_p)$, e, como a saturação depende da pressão, então, a permeabilidade relativa também é uma função da pressão ou da altura capilar, $k_{rp}(h_c)$.

Existem diversos modelos empíricos representativos da relação k - S para sistemas trifásicos, tais como as formas modificadas dos modelos de Mualem (1976) e Burdine (1953). Esses modelos são geralmente usados de forma integrada com os modelos desenvolvidos a partir das relações S - P .

Algumas dessas funções consideram os efeitos da histerese, relacionados ao histórico de saturação do solo e à direção de saturação (por exemplo, umedecimento ou secagem). Esses efeitos podem ser atribuídos às irregularidades na geometria dos poros, ao aprisionamento do fluido não molhante e a outros fenômenos (Parker, 1989), e devem ser levados em consideração, principalmente, nos modelos que representem o aprisionamento do LNAPL no solo durante a flutuação do nível d'água. O aprisionamento do fluido não molhante afeta a permeabilidade aquosa pelo deslocamento da água para os poros maiores. Kaluarachchi e Parker (1992) apresentam uma teoria simplificada para a consideração do aprisionamento do NAPL na fase aquosa.

Na prática, é difícil mensurar a histerese devido às incertezas associadas ao histórico de saturação do solo e à possibilidade da presença de solos parcialmente hidrofóbicos na subsuperfície, em que, em algumas zonas, o fluido molhante é a água e, em outras, é o óleo (Parker & Lenhard, 1987; Lenhard & Parker, 1987). Para sistemas bifásicos em que a fase molhante possui maior importância, os efeitos de histerese podem ser descartados. Contudo, para sistemas nos quais a fase não molhante é a de maior interesse, como nos modelos trifásicos com presença de óleo, essa desconsideração pode comprometer os resultados. No trabalho realizado por Lenhard (1992), foi observado que, se os efeitos da histerese não forem considerados nos modelos para estimar a distribuição da saturação do fluido em subsuperfície, antes e depois da contaminação por NAPL, o erro resultante na saturação do fluido pode ser equivalente a 50% do volume de poros. Erros dessa magnitude podem afetar significativamente a previsão das permeabilidades e, consequentemente, o modelo que prevê o escoamento do fluido.

Contudo, geralmente, as funções que consideram os efeitos de histerese são numericamente complexas, demandando mais recursos computacionais (tempo e memória) para a execução do que os modelos que não consideram esses efeitos. É usual utilizar modelos que não consideram os efeitos da histerese ou modelos simplificados de histerese, como o modelo de Kaluarachchi e Parker (1992).

3.3.3 Processos de transferência de massa e reações químicas

Os principais processos de transferência de massa entre fases para NAPLs são a solubilização (transferência para a fase aquosa), a volatilização (transferência para a fase gasosa) e a sorção (transferência para a fase sólida). Como os NAPLs são hidrofóbicos, mas têm afinidade por outros compostos orgânicos, como as gorduras, a adsorção se dá, preferencialmente, pela matéria orgânica do solo em relação aos minerais.

As principais reações na zona não saturada são as de oxirredução, devido à presença de oxigênio, e a biodegradação.

3.3.4 Distribuição do NAPL no perfil de solo

A distribuição do NAPL em subsuperfície é função das propriedades do contaminante, das pressões de ar e da água, e da distribuição de poros do meio. Além dos diferentes comportamentos associados aos tipos de solo, a principal diferenciação na distribuição ocorre em função da densidade do contaminante (maior ou menor do que a da água, LNAPL e DNAPL, respectivamente). A Figura 9 ilustra a distribuição dos elementos óleo, água e ar nos vazios do solo quando o contaminante é (a) um LNAPL e (b) um DNAPL.

Uma questão de interesse prático é a determinação do volume específico de LNAPL (volume de óleo por unidade de área) da fase livre móvel (Figura 9a) com base nas espessuras de NAPL medidas nos poços de monitoramento. Dentro do poço, não existe solo, nem ar nem água misturados à fase oleosa, diferente do que ocorre no perfil mostrado na Figura 9(a). Existem alguns modelos teóricos, como o proposto por Lenhard e Parker (1990), e Matos de Souza *et al.* (2016a), que discutem o problema e apresentam um algoritmo para o cálculo com base nesse modelo. O trabalho mostra que os parâmetros do solo

(porosidade, massa específica aparente seca, distribuição dos poros e relação (S-P) para o sistema bifásico ar-água) têm maior influência sobre os resultados do que os parâmetros que caracterizam o óleo. Alfaro Soto *et al.* (2019) discutem o fenômeno para os solos com distribuição bimodal de poros, como os solos tropicais com formação de agregados.

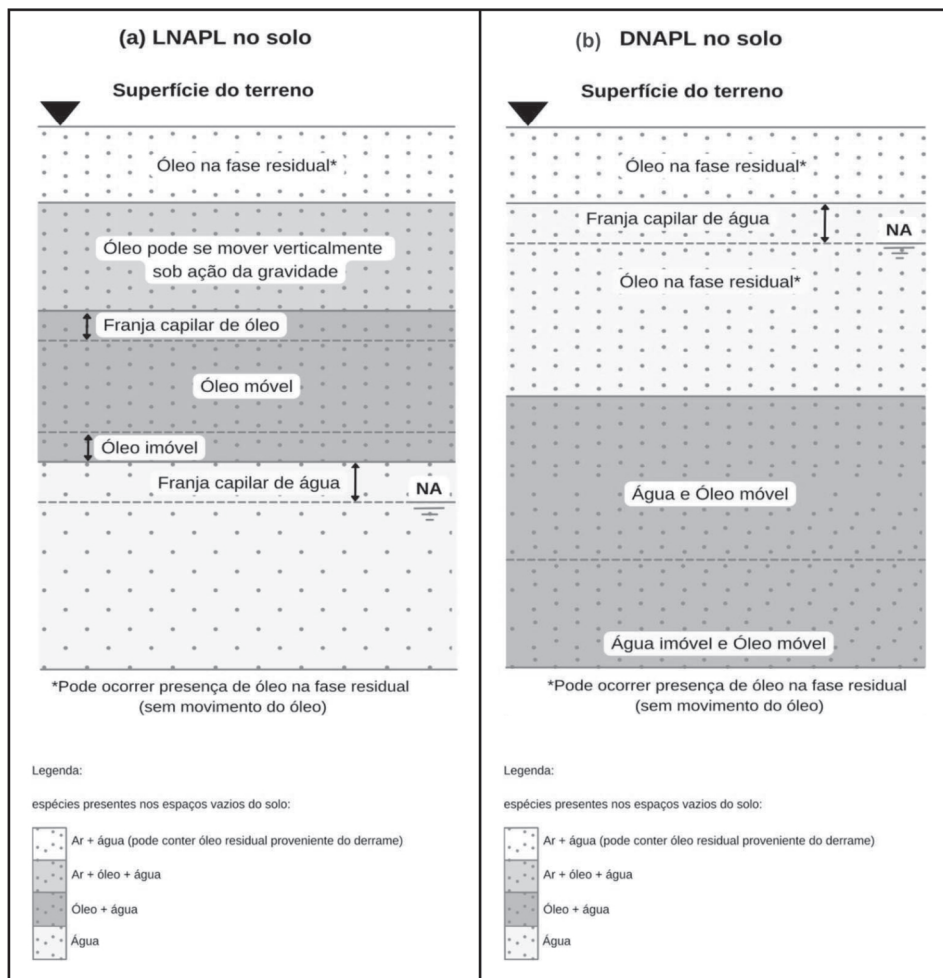


Figura 9 – Distribuição diferenciada do NAPL em subsuperfície para (a) LNAPL e (b) DNAPL

3.4 Interação entre o solo e os compostos orgânicos

A água é o líquido de maior constante dielétrica ($\epsilon = 80$), e qualquer líquido orgânico apresenta um valor significativamente menor. Os líquidos orgânicos podem ser divididos

em dois grandes grupos: $\varepsilon = 20-35$ (como os álcoois) e $\varepsilon = 2-3$ (como os aromáticos). Fernandez e Quigley (1985) apresentam um estudo do efeito da percolação de vários líquidos orgânicos puros em um mesmo solo e seu efeito sobre a permeabilidade ao fluido e a permeabilidade intrínseca. O efeito sobre a permeabilidade intrínseca do solo é explicado pela teoria da dupla camada. Eles mostram também que líquidos polares conseguem deslocar a água dos poros, enquanto líquidos não polares só conseguem deslocar outros líquidos orgânicos e não a água.

Em trabalho posterior, Fernandez e Quigley (1988) mostram que, no caso de compostos orgânicos solúveis em água, o efeito sobre a estrutura do solo só ocorre a partir de um nível de concentração que varia com o composto (50% - 70%). Usando o parâmetro da permeabilidade intrínseca, os autores conseguem separar o efeito da viscosidade do líquido percolante sobre a condutividade hidráulica do efeito da constante dielétrica sobre a estrutura do solo. O efeito do líquido orgânico sobre a estrutura se reflete tanto na condutividade hidráulica quanto na permeabilidade intrínseca (aumento em 2 ordens de grandeza). Já o efeito da viscosidade (assim como da densidade) se reflete na condutividade hidráulica, mas não na permeabilidade intrínseca do solo.

3.5 Exemplos de observações experimentais

No Brasil, podem ser destacados alguns esforços na elaboração de modelos experimentais com o intuito de determinar parâmetros de sistemas multifásicos. Cardoso *et al.* (2012), por exemplo, apresentam a determinação da curva característica para sistemas bifásicos, combinando água, ar e óleo a partir de um equipamento construído em laboratório.

A permeabilidade efetiva (permeabilidade do solo para uma determinada fase p quando a saturação do solo a essa fase é menor do que 100%) foi o parâmetro de interesse no trabalho realizado por Cardoso *et al.* (2011). Nesse estudo, a permeabilidade efetiva de fluidos imiscíveis foi determinada experimentalmente para três tipos de solos de formações características da região Nordeste do Brasil para sistemas bifásicos óleo-água, utilizando-se diversos teores de saturação à água (fluido molhante). O cálculo para a obtenção da permeabilidade efetiva ao diesel foi realizado por meio das relações de permeabilidade efetiva, relativa e intrínseca e aplicando-se a Lei de Darcy na forma generalizada para sistemas multifásicos (Equação 20). A permeabilidade efetiva ao diesel foi crescente com a saturação na fase oleosa até um limite de 60% e, a partir daí, apresentou decréscimo. Uma das explicações apresentadas pelos autores é que, para saturações menores em óleo, a água (molhante) domina os poros menores, e o atrito no escoamento do diesel se dá entre os fluidos água e óleo. Quando a saturação em óleo passa de 60% a 70%, o atrito no escoamento passa a ocorrer, em grande parte, entre o óleo e as partículas sólidas. Existe uma dificuldade adicional de interpretação devido ao fato observado de que, a partir desse nível de saturação, o diesel causou floculação dos solos, alterando a porosidade e, consequentemente, a permeabilidade intrínseca. Esses resultados corroboram as observações feitas por Fernandez e Quigley (1988) para soluções orgânicas.

Outro trabalho experimental foi realizado por Sousa *et al.* (2012) para estudar o transporte do NAPL na zona não saturada. Para tal, foi construído um canal 2D instru-

mentado em laboratório para verificar, a partir de ensaios de infiltração, o comportamento do avanço da frente molhante (água ou diesel) na zona vadosa do canal. Os resultados obtidos mostram a diferença na mobilidade e no espalhamento do NAPL e da água quando infiltrados no solo. O diesel apresentou maior espalhamento lateral, porém, menor alcance em profundidade do que a água para os mesmos tempos de observação.

Farias *et al.* (2009) realizaram estudos de sorção de benzeno por um solo laterítico com apenas 0,41% de matéria orgânica e por um solo hidromórfico do horizonte A do perfil, com 5,44% de matéria orgânica. A retenção foi maior no solo laterítico, ao contrário do esperado, e os autores apontam algumas possíveis causas para esse comportamento, como o papel dos óxidos de Fe e Al presentes no solo laterítico, tanto na adsorção quanto na retenção física do benzeno nos microporos.

3.6 Exercícios para pensar

1) Como se explica a formação de bolsões localizados do contaminante na zona não saturada do solo quando ocorrem vazamentos de compostos orgânicos do tipo NAPL na superfície?

2) Nos casos de contaminação por LNAPLs, as agências ambientais fazem restrição a medidas de remediação que provoquem a subida da superfície freática no local. Qual o risco temido pelas agências? O mesmo risco existe para compostos do tipo DNAPLs?

3) A gasolina é considerada um NAPL, embora alguns compostos presentes sejam parcialmente solúveis em água. No Brasil, a gasolina comum contém 27% de etanol anidro na sua composição. O etanol é totalmente miscível em água e capaz de solubilizar os demais compostos. O que deve mudar na sequência de molhabilidade da Figura 7 e no padrão de avanço da contaminação através do solo?

4) O diesel ($\rho = 0,85 \text{ g/cm}^3$, insolúvel em água) apresentou maior espalhamento lateral e menor aprofundamento do que a água nos experimentos de infiltração realizados por Sousa *et al.* (2012). Qual o comportamento esperado para o TCE, com densidade de $1,46 \text{ g/cm}^3$ e solubilidade de $1,280 \text{ g/L}$ em água?

4. FLUXO DE GASES

4.1 Aspectos teóricos do fluxo advectivo de gases

A percolação de gases e líquidos no solo está diretamente associada às propriedades de cada fluido. Em geral, as propriedades de fluidos gasosos são bem distintas dos líquidos. Uma das principais diferenças é a compressibilidade dos fluidos, que é um parâmetro fundamental para validação da Lei de Darcy. Os líquidos são fluidos incompressíveis, enquanto os gases são considerados compressíveis. Essa diferença leva a modificações na Lei de Darcy, formulada originalmente para fluidos incompressíveis, para validá-la também para o transporte de gases.

Outra propriedade de grande importância é a viscosidade. A permeabilidade do solo é altamente influenciada pela viscosidade do fluido percolante. Quanto maior for a viscosidade, mais difícil será a percolação desse fluido no solo e, conseqüentemente, menor

será a permeabilidade. Por esse motivo, a máxima permeabilidade do solo ao ar (k_a), determinada no solo seco ($S = 0\%$), deve ser maior do que a máxima permeabilidade do solo à água (k_w), obtida na saturação $S = 100\%$ (Fredlund & Rahardjo, 1993).

Além das diferenças citadas anteriormente, Ignatius (1999) relata o fenômeno do “deslizamento” do gás nas partículas do solo. Isso se deve a uma velocidade adicional que os gases apresentam junto às paredes sólidas, que no caso de líquidos é igual a zero. Esse efeito é significativo quando o comprimento médio de deslocamento das moléculas do gás (*mean-free path*) é de magnitude comparável ao diâmetro dos poros do solo. No caso limite em que esse comprimento médio das moléculas for muito maior que o diâmetro dos poros, tem-se o fluxo de Knudsen. Nessa situação, a viscosidade é desprezível, pois as moléculas do gás não mais colidirão umas com as outras, mas sim com a fração sólida do solo. O *mean-free path* das moléculas de gases situa-se na faixa de 0,01 a 0,1 μm (Dullien, 1992 citado por Ignatius, 1999). Alzaydi e Moore (1979), citados por Kamon *et al.* (2002), afirmam que a magnitude do fluxo de deslizamento ou molecular é muito pequeno se comparado com o fluxo viscoso, e que a Lei de Darcy fornece uma aproximação satisfatória do fluxo de gases até em solos com diâmetros dos poros menores, como as argilas.

A Lei de Darcy foi formulada para a percolação de fluidos viscosos e incompressíveis em um meio poroso saturado sob regime laminar. De acordo com essa Lei, a velocidade de percolação do fluido (velocidade de Darcy) é diretamente proporcional ao gradiente de pressão entre as extremidades do solo, sendo essa proporcionalidade representada pelo coeficiente de permeabilidade (k). Essa relação pode ainda ser representada em termos da permeabilidade intrínseca do solo de acordo com a seguinte equação:

$$K_{ia} = \frac{q \times \mu \times L}{\Delta P} \quad (\text{Eq. 24})$$

em que: K_{ia} = permeabilidade intrínseca para fluidos incompressíveis (m^2); q = velocidade de Darcy (m/s); μ = viscosidade dinâmica do fluido (Pa.s); ΔP = gradiente de pressão ($P_e - P_s$); P_e = pressão de entrada da amostra (Pa); P_s = pressão de saída da amostra (Pa) e L = comprimento da amostra de solo (m).

Para o caso de fluidos compressíveis, como os gases, a velocidade de Darcy pode não ser mais proporcional ao gradiente de pressão devido ao fenômeno de expansão dos gases. Essa expansão depende dos níveis de pressão aplicados e aumenta à medida que o fluido for atingindo a extremidade de saída do solo (Ignatius, 1999). Dessa maneira, há um aumento no volume do gás no meio, fazendo aumentar sua velocidade de percolação e, conseqüentemente, eliminando a proporcionalidade entre q e ΔP , considerada na Lei de Darcy. Jucá e Maciel (1999) verificaram, por meio de ensaios laboratoriais em solos argilosos compactados, que essa proporcionalidade é válida para gradientes de pressão de até 120 kPa, conforme mostrado na Figura 10.

Bouazza e Vangpaisal (2000) observaram, também, a mesma linearidade para pressões diferenciais de até 80 kPa, aplicadas em um solo reforçado com geossintético. Por sua vez, Blight (1971) constatou, em vários tipos de solo, que a Lei de Darcy não se aplica a fluxo de gases sob pressões superiores a 200 kPa, sugerindo, para esses casos, o uso da Lei de Fick.

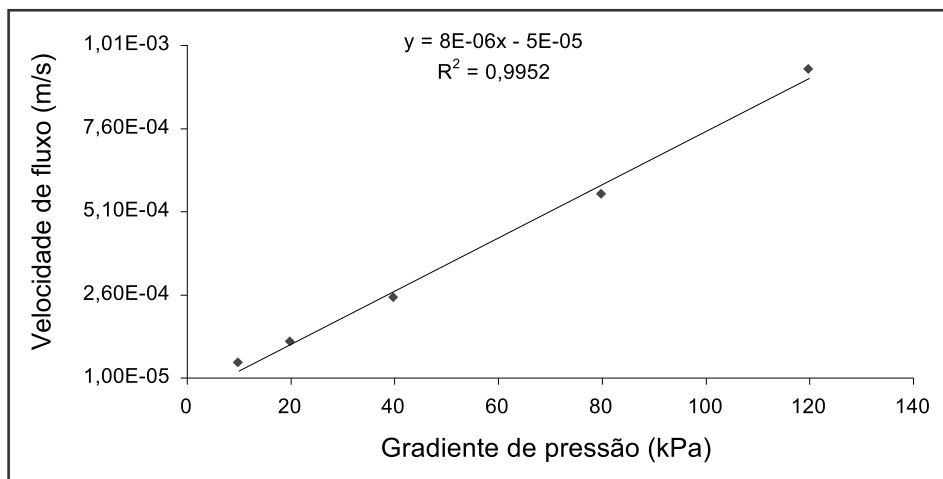


Figura 10 – Validação da Lei de Darcy para fluxo de gás (Jucá & Maciel, 1999)

Algumas modificações conceituais se fazem necessárias para ajustar essa nova condição de compressibilidade do fluido e validar a Lei de Darcy para todos os níveis de pressão. Ignatius (1999) mostra detalhadamente os passos necessários para a obtenção da formulação da Lei de Darcy para fluidos compressíveis. Algumas dessas considerações são: a expansão do gás provoca variação de volume durante sua percolação pelo solo; o fluxo em massa é constante; o fluxo é isotérmico e os gases obedecem à Lei dos Gases Ideais. A partir dessas considerações, Ignatius (1999) apresenta a expressão final para a permeabilidade intrínseca do solo considerando o fluido compressível (K_a), conforme a Equação (25):

$$K_a = \frac{2 \times \mu \times L \times P_s \times q}{(P_e^2 - P_s^2)} \quad (\text{Eq. 25})$$

De acordo com Langfelder *et al.* (1968), é possível verificar a influência da compressibilidade do gás por meio da relação numérica entre K_a e K_{ia} . Dividindo-se a Equação (25) pela Equação (24), obtém-se a seguinte expressão, em que $P_m = (P_e + P_s)/2$:

$$\frac{K_a}{K_{ia}} = 1 - \frac{\Delta P}{2P_m} \quad (\text{Eq. 26})$$

A Equação (26) mostra que a influência da compressibilidade do gás está associada não apenas ao gradiente de pressão, mas também à pressão média aplicada (P_m). Quanto maior for o gradiente de pressão aplicado ao solo, maior será a diferença entre K_a e K_{ia} , ou seja, maior será o efeito da compressibilidade do gás. No entanto, esse efeito pode ser diferente para um mesmo valor de ΔP desde que as pressões médias sejam distintas. Por exemplo, se P_s for alterada de 1 atm para 3 atm, mantendo-se fixo o valor de ΔP , o efeito da compressibilidade, visto pelo resultado da Equação (26), será menor na situação em que a pressão de saída for 3 atm.

No caso em que se deseja medir o fluxo do gás em massa, é conveniente reordenar a Equação (25), representando da seguinte forma:

$$J_a = \frac{K_a \times \rho_o \times (P_e^2 - P_s^2)}{2 \times L \times \mu \times P_s} \quad (\text{Eq. 27})$$

em que: J_a = fluxo advectivo do gás em massa ($\text{g/m}^2.\text{s}$); ρ_o = densidade do gás a uma dada pressão e temperatura (g/m^3).

4.2 Fluxo difusivo do gás

O transporte de gás por difusão ocorre devido à interação molecular. Quando o gás está mais concentrado em uma região, existe uma migração natural deste para a região de menor concentração por difusão. Dessa forma, o movimento das moléculas se dá em resposta tanto a gradientes de pressões parciais quanto a gradientes de concentração do gás.

No caso das camadas de cobertura dos aterros, além de gradientes de pressão, existem, também, gradientes de concentração, uma vez que a atmosfera funciona como um excelente agente dispersivo da contaminação. Assim, o transporte de gás no solo apresenta parcelas relativas à advecção e à difusão, sendo, portanto, um transporte advectivo-difusivo. Mitchell (1991) ressalta que, geralmente, a contribuição do transporte difusivo é bem menor que a parcela da advecção, no entanto, em casos em que o gradiente de pressão é nulo ou ainda quando o solo apresenta coeficiente de permeabilidade (k_w) inferior a 10^{-9} m/s, o transporte difusivo pode exceder o advectivo.

Em geral, a difusão está sempre associada ao fenômeno da dispersão mecânica do fluido, que seria a interferência entre o movimento do gás e as irregularidades internas da matriz do solo. Devido à dificuldade de distinção experimental, os dois fenômenos são combinados no chamado fluxo por dispersão hidrodinâmica, que seria a soma das parcelas de fluxo difusivo e dispersivo. Esse fluxo é dado pela seguinte expressão (*apud* Ignatius, 1999):

$$J_d = -\theta_a \times D_L \times \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{Eq. 28})$$

em que: J_d = fluxo por dispersão hidrodinâmica ($\text{g/m}^2.\text{s}$); θ_a = conteúdo volumétrico de ar no solo; D_L = coeficiente de dispersão hidrodinâmica do gás no solo = $\alpha_L \cdot v + D_e$ (m^2/s); α_L = dispersividade dinâmica longitudinal (m); v = velocidade real média (m/s); D_e = coeficiente de difusão efetivo (m^2/s) e $\partial C/\partial x$ = gradiente de concentração no meio (g/m^4).

O coeficiente de difusão efetivo (D_e) está relacionado com o coeficiente de difusão livre e a tortuosidade do meio através da Equação (5), sendo que, nesse caso, D_o representa o coeficiente de difusão do gás no ar ou coeficiente de difusão livre a uma dada temperatura. De acordo com Kamon *et al.* (2002), a tortuosidade do meio pode ser calculada pela expressão de Millington e Quirk (Equação 12), mas usando-se o conteúdo de ar (θ_a) em vez de conteúdo de água (θ) no numerador. O conteúdo de ar pode ser calculado pela Equação (29):

$$\theta_a = n \times A = \frac{e \times (1 - S)}{1 + e} \quad (\text{Eq. 29})$$

em que: n = porosidade do solo; A = grau de aeração do solo; θ_a = conteúdo volumétrico de ar; e = índice de vazios do solo; S = grau de saturação do solo a água.

4.3 Fatores de influência no fluxo de gases em solos compactados

a) Umidade de compactação

A permeabilidade de solos compactados ao gás depende da relação umidade-densidade da curva de compactação do solo. A permeabilidade ao gás decresce lentamente com o aumento da umidade de compactação e densidade no ramo seco da curva de compactação. No entanto, quando a umidade se aproxima da ótima, a permeabilidade decresce rapidamente com pequenos incrementos de umidade (Langfelder *et al.*, 1968). De acordo com Langfelder *et al.* (1968), em vários tipos de solo, pode-se esperar que a permeabilidade ao ar já seja praticamente nula em torno da umidade ótima devido à oclusão do ar no solo. Outros resultados encontrados na literatura mostram consistência com o apresentado pelos autores. Marinho *et al.* (2001) observaram também decréscimo de três ordens de magnitude em k_a (10^{-4} para 10^{-7} m/s) em solos argilo-arenosos compactados 4% acima da umidade ótima. Kamon *et al.* (2002) verificaram o mesmo comportamento de queda no valor da permeabilidade com a umidade e ainda afirmam que o k_a não depende isoladamente da umidade de compactação, mas sim do grau de saturação na compactação, que é determinado tanto pela umidade quanto pela densidade seca, e da estrutura do solo compactado.

b) Estrutura do solo

A estrutura de solos argilosos compactados está diretamente relacionada com a energia e umidade de compactação, pois são fatores que determinam a forma de disposição das partículas no solo. Solos compactados no ramo seco da curva de compactação apresentam estruturas completamente distintas daqueles compactados após a umidade ótima. De forma geral, existe uma transição da disposição aleatória das partículas para a dispersa quando o solo passa do ramo seco para o úmido na curva de compactação. Segundo Langfelder *et al.* (1968), as permeabilidades ao ar nessas duas situações são diferentes, pois os vazios com ar não apresentam mesmo tamanho médio, arranjo e/ou distribuição na matriz do solo. De acordo com Mitchell *et al.* (1965), uma das maneiras de se determinar o efeito isolado da estrutura na permeabilidade é comparar os valores da permeabilidade em corpos de prova compactados com diferentes teores de umidade, mas com densidades secas constantes nas mesmas condições de ensaio. Barden e Sides (1970) observaram que a permeabilidade vertical máxima ao ar (solo seco) em amostras moldadas no ramo úmido da curva pode ser várias ordens de grandeza inferior àquelas compactadas no ramo seco, confirmando, assim, as alterações na estrutura do solo compactado antes e depois da umidade ótima.

c) Grau de saturação a água

Os vazios do solo não saturado são preenchidos por água e gases em diferentes proporções, dependendo do grau de saturação do solo (S). O aumento da saturação, acréscimo no volume de água nos poros, provoca uma diminuição na permeabilidade do solo ao

ar, tendo em vista que a quantidade e a continuidade dos poros aerados ficam reduzidas. Esse efeito é acentuado em solos com elevado grau de saturação, nos quais o estado do ar no solo deixa de ser contínuo para se tornar ocluso ou dissolvido na água. De acordo com Fredlund e Rahardjo (1993), Corey (1957) e Matyas (1967) observaram que o fluxo de ar em um solo não saturado, geralmente, torna-se descontínuo quando o grau de saturação se eleva para valores entre 85%-90%, e, para valores acima destes, o coeficiente k_a é aproximadamente igual a zero, com a passagem de ar se reduzindo apenas ao processo de difusão. Outros autores observaram esse comportamento para faixas de saturação de 70% a 95% dependendo do tipo de solo, umidade e energia de compactação (Langfelder *et al.*, 1968; Fleureau & Taibi, 1995). Jucá e Maciel (1999) e Marinho *et al.* (2001) verificaram esse rápido decréscimo da permeabilidade em um solo argilo-arenoso do Aterro da Muri-beca para saturação acima de 80%, conforme ilustrado na Figura 11.

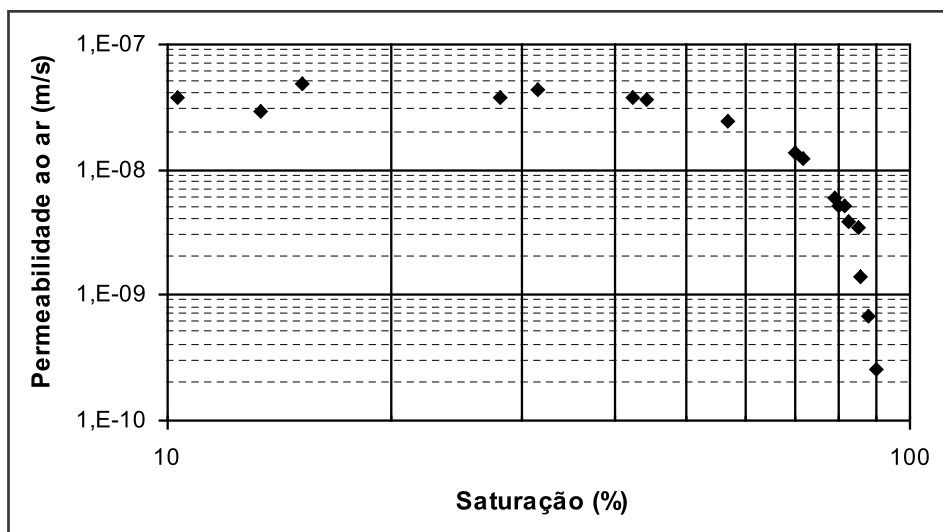


Figura 11 – Permeabilidade ao ar em função da saturação (Maciel e Jucá, 2000)

d) Sucção do solo

A sucção varia de acordo com a presença de água nos poros do solo, sendo alta na condição seca e decrescendo com o aumento da umidade ou saturação. Dessa forma, pode-se afirmar que o aumento da sucção do solo provoca acréscimo no valor da permeabilidade do solo ao ar. A curva característica de retenção de água é a relação sucção-umidade do solo e sua forma depende da geometria e do tamanho dos poros, bem como da composição mineralógica da fração fina. Solos argilosos apresentam curvas características de menor inclinação ou declividade, enquanto solos areno-siltosos apresentam curvas mais inclinadas ou verticalizadas, o que leva a um rápido decréscimo da sucção para pequenas variações de umidade.

A curva característica pode ser bastante útil também nas análises numéricas de fluxo de gases, uma vez que vários parâmetros podem ser obtidos, como o ponto de entrada

de ar (AEV). Nesse ponto, tem-se o valor da sucção ($u_a - u_w$) acima do qual o ar se faz presente na estrutura do solo. Se o solo for inicialmente saturado e posto na trajetória de secagem, primeiramente o ponto AEV é definido na curva e, ao continuar o processo de dessaturação do solo, pode-se estimar também o GAE (ponto de entrada de ar global), que corresponderá ao valor de umidade em que a fase ar torna-se contínua no solo, ou seja, quando ocorre uma mudança significativa no gradiente de dessaturação do solo.

e) Conteúdo volumétrico de ar

A variação da permeabilidade ao ar pode ser analisada também em função do conteúdo volumétrico de ar no solo (θ_a). Fisicamente, o conteúdo volumétrico de ar representa o percentual de vazios ou poros na matriz do solo efetivamente preenchidos por ar. Dessa forma, a permeabilidade do solo ao ar aumenta com a aeração do solo. Alguns pesquisadores apresentam resultados experimentais sobre o comportamento da curva de permeabilidade ao ar em função de θ_a para vários tipos de solo.

4.4 Modelos de previsão do fluxo de gases

Os modelos de previsão do fluxo de gases utilizam as funções da permeabilidade ao ar dos modelos de Brooks e Corey (1964) e de van Genuchten (1980), já apresentados em capítulos anteriores. Esses modelos são baseados numa relação semiempírica, que define a variação do coeficiente de permeabilidade relativo ao ar (k_{ra}) em função da saturação efetiva do solo (S_e). A saturação efetiva do solo indica o grau de saturação do solo, que pode, de fato, influenciar a percolação dos gases e pode ser definida pela Equação (30), em que S_r pode ser obtido da curva característica do solo:

$$S_e = \frac{S - S_r}{1 - S_r} \quad (\text{Eq. 30})$$

As expressões dos modelos de Brooks e Corey (1964) e de van Genuchten (1980) são dadas, respectivamente, pelas seguintes formulações (31) e (32):

$$k_{ra} = (1 - S_e)^2 \times (1 - (S_e)^{(2+\lambda)/\lambda}) \quad (\text{Eq. 31})$$

$$k_{ra} = 1 - \left\{ S_e^{0.5} \left[1 - (1 - S_e^{1/m})^m \right]^2 \right\} \quad (\text{Eq. 32})$$

em que: k_{ra} = coeficiente de permeabilidade relativo do solo ao ar; λ e m = fatores de correlação dependentes da distribuição dos poros no solo.

Os fatores de correlação (λ e m) dependem da distribuição dos poros no solo e podem ser definidos pela inclinação da curva saturação efetiva (S_e) *versus* sucção matricial. Solos com grande variação de tamanho de poros apresentam menores valores de λ e m , enquanto que, nos solos com distribuição mais uniforme, os fatores de correlação são mais elevados (Fredlund & Rahardjo, 1993).

Kamon *et al.* (2002) verificaram a aplicação dos dois modelos citados para a previsão da permeabilidade ao ar em lodos orgânicos residuais de processamento industrial.

Os resultados encontrados por esses autores mostram que, para esse tipo de lodo, o modelo de Brooks e Corey (1964) apresenta melhores ajustes que o de van Genuchten (1980). Por sua vez, Andrade (2001) e Marinho *et al.* (2001) analisaram a aplicação do modelo de Brooks e Corey (1964) aos parâmetros experimentais do solo argilo-arenoso de cobertura do Aterro da Muribeca. As estimativas encontradas foram satisfatórias, provando que esse modelo pode ser uma ferramenta bastante útil para prever a função de permeabilidade do solo ao ar. Vale frisar que os autores fizeram uso dos parâmetros experimentais da sucção matricial do solo para estimar o parâmetro λ , por meio da Equação (33), e assim proceder às previsões de fluxo pela Equação (31):

$$S_e = \left(\frac{(u_a - u_w)_b}{(u_a - u_w)} \right)^\lambda \quad (\text{Eq. 33})$$

em que: $(u_a - u_w)_b$ = sucção matricial relativa ao ponto de entrada generalizada do ar (GAE) e $(u_a - u_w)$ = sucção matricial para determinado valor de saturação efetiva do solo.

4.5 Ensaios de laboratório para determinação da permeabilidade ao ar

a) Equipamento

Maciel e Jucá (2000) apresentam metodologias de laboratório e campo para a medição do fluxo de gases. O ensaio de permeabilidade do solo ao ar pode ser realizado em um permeâmetro de parede flexível com algumas adaptações ao sistema tradicional, as quais seriam a colocação de um pré-saturador de gás anteriormente à passagem do ar na amostra e a introdução de um sistema de medição de vazão do fluido na saída do corpo de prova, conforme ilustrado na Figura 12.

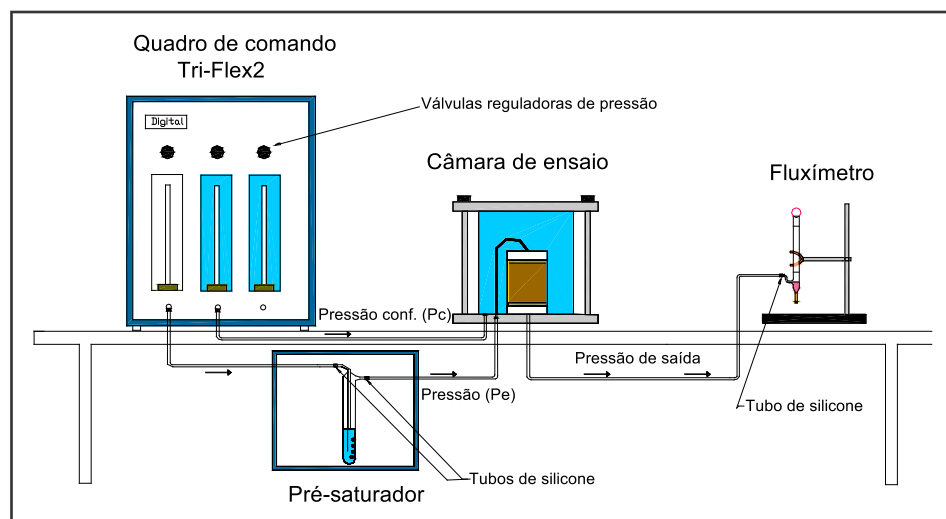


Figura 12 – Esquema do ensaio de permeabilidade ao ar

As pressões aplicadas pelo permeâmetro Tri-Flex 2 provêm de um simples compressor de ar e são reguladas no quadro de comando do equipamento para, assim, serem lançadas em todo o sistema. A pressão liberada pelo compressor pode ser transferida para outros fluidos antes da entrada na câmara de ensaio. No caso da pressão confinante, a água pode ser utilizada como fluido de transferência para comprimir a amostra de solo. Por outro lado, o fluido permeante utilizado nesse procedimento laboratorial é o próprio ar atmosférico. Uma composição de gases similar ao biogás pode ser empregada nesses ensaios, no entanto, o controle laboratorial para se trabalhar com a segurança com um gás tóxico e explosivo deve ser seguido.

Anteriormente à passagem do ar pela amostra de solo, o fluxo de entrada é direcionado a um pré-saturador. O pré-saturador é parcialmente preenchido com água deionizada e funciona aumentando a saturação do fluido percolante. A pré-saturação do fluido evita que haja uma remoção significativa da umidade do solo, na forma de vapor, durante sua percolação pelo solo.

Um fluxímetro mecânico do tipo bolhometro é utilizado na saída do sistema para a obtenção da vazão do gás através da passagem de bolhas por duas marcas indicadoras com volume conhecido. Esse bolhometro é feito em vidro e, para a formação das bolhas, é utilizado detergente líquido comum diluído. É necessário também que as paredes internas do bolhometro estejam previamente limpas e molhadas com detergente para evitar a “quebra” das bolhas durante seu deslocamento no fluxímetro. Um cronômetro digital é utilizado para a medição do tempo de passagem da bolha pelo volume fixo.

b) Procedimento de ensaio

Os corpos de prova utilizados nos ensaios de permeabilidade ao ar podem ser obtidos do campo ou compactados em laboratório. As etapas de colocação da amostra na câmara de ensaio do permeâmetro Tri-Flex estão ilustradas na Figura 13. Posiciona-se o corpo de prova entre pedras porosas e papel filtro na base da câmara; coloca-se a membrana de borracha látex e o-rings no corpo de prova, instalam-se as abraçadeiras metálicas e conectam-se os tubos plásticos no cap acrílico superior e, por fim, preenche-se com água a célula de ensaio para confinamento lateral/horizontal da amostra.

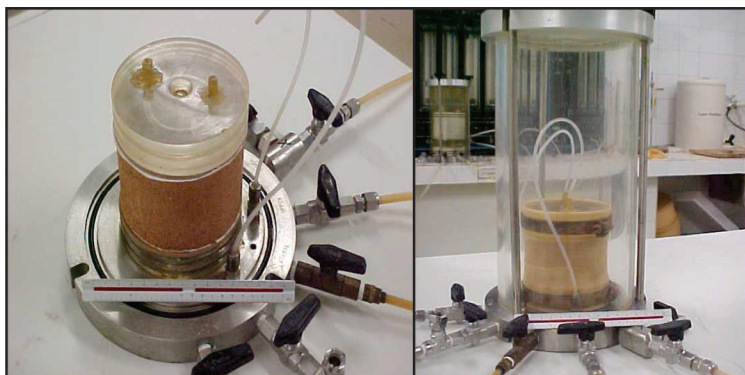


Figura 13 – Colocação do corpo de prova na câmara de ensaio de permeabilidade ao ar

Os gradientes de pressão (ΔP) aplicados variam conforme a condição de saturação e compactação da amostra. O procedimento para a determinação da permeabilidade é realizado com medição das velocidades de fluxo para quatro diferentes ΔP . Nos casos em que o corpo de prova está próximo da saturação, não é possível abranger diferentes ΔP , pois o ensaio torna-se demasiadamente lento, o que poderia provocar alterações na umidade do solo e, conseqüentemente, na permeabilidade. A pressão na saída do sistema é mantida livre à pressão atmosférica e as pressões confinantes adotadas devem ser pouco superiores ao gradiente de pressão aplicado em cada ensaio (acréscimo de 5,0 kPa), apenas para garantir a adesão da membrana na amostra e evitar a expulsão de ar dos vazios do solo por compressão.

As leituras do fluxímetro são realizadas quando existe uma condição de equilíbrio no fluxo de gás na amostra quando o tempo de passagem do gás se torna constante. Após esse período inicial para a estabilização, realizam-se cinco leituras de fluxo para cada gradiente de pressão aplicado com um cronômetro digital e, em seguida, determina-se a média aritmética. Esse valor médio de fluxo é empregado posteriormente nos cálculos para a obtenção do coeficiente de permeabilidade ao ar. A duração de cada ensaio varia de acordo com o grau de saturação da amostra. Para amostras com baixa saturação, os ensaios duram cerca de 15 minutos, no entanto, para valores próximos à completa saturação do solo, períodos de 1-2 horas são requeridos.

4.6 Ensaios de campo para a avaliação de fluxo de gases em aterros sanitários

Maciel e Jucá (2002), Maciel (2003) e Maciel (2009) descrevem e discutem métodos de campo para medir o fluxo de gases. Os principais métodos de investigação de fluxo de gases em cobertura de aterros são: (i) placas de fluxo (estática e dinâmica), (ii) medidas por gradientes subsuperficiais, (iii) métodos de avaliação da pluma de contaminação (dispersão) e (iv) termografia. Dessas técnicas, as duas primeiras são consideradas “pontuais”, enquanto as outras são utilizadas de forma “global” para todo o aterro. Apesar do crescente desenvolvimento dessas técnicas nos últimos anos, inúmeras incertezas ainda estão relacionadas ao uso e aos fatores que afetam o fluxo de gases em aterros. O método de investigação que vem sendo utilizado no Brasil é o da placa de fluxo estática.

a) Procedimento do ensaio de placa de fluxo estática

A metodologia do ensaio de placa de fluxo consiste, resumidamente, na cravação cuidadosa da placa no solo da cobertura e na posterior medição da concentração, temperatura e pressão dos gases no interior da placa ao longo do tempo. Esses parâmetros são determinados simultaneamente em intervalos de tempo pré-estabelecidos (5 a 10 min) durante um período de 60 minutos. Finalizado o processo de leitura e após a retirada da placa da camada, realiza-se a cravação de anéis rígidos para a determinação do peso específico do solo *in situ* e, posteriormente, determinam-se alguns parâmetros do solo/bio-gás ao longo da profundidade da camada de cobertura no local de execução do ensaio. A Figura 14 mostra o corte esquemático com a geometria da placa de fluxo utilizada na investigação de Maciel (2009), a qual foi fabricada em aço galvanizado ($e = 2$ mm) com o topo constituído por uma chapa de acrílico cristal ($e = 8$ mm).

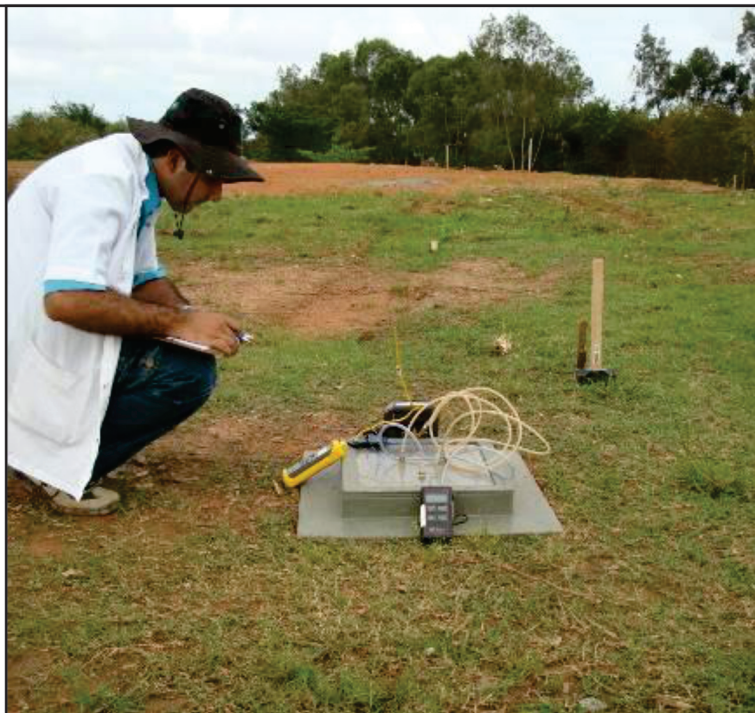
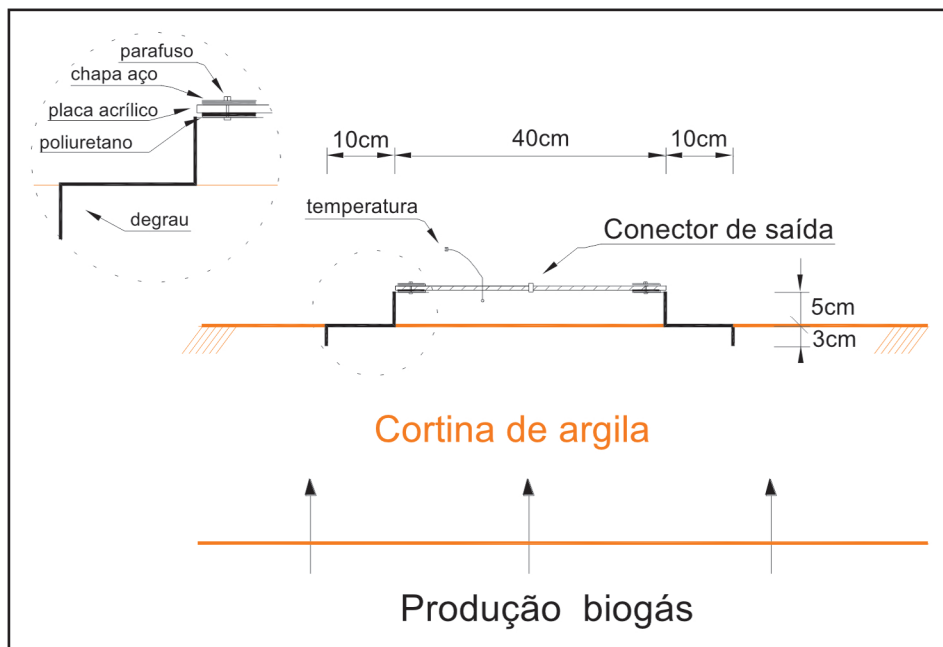


Figura 14 – Corte esquemático da placa de fluxo utilizada no estudo (Maciel, 2009)

Após a conclusão do ensaio, Maciel (2009) recomenda a determinação de parâmetros do solo (temperatura, teor de umidade, sólidos voláteis e pH) a cada 10 cm de profundidade da camada de cobertura (até a interface do solo com os resíduos) com determinação simultânea da composição dos gases. Essa amostragem é realizada diretamente no local de execução do ensaio, podendo ser utilizado um amostrador manual de aço de $\phi = 2''$.

A determinação do fluxo de gás na camada foi realizada por meio da avaliação da massa (ou volume) de CH₄ aprisionada no interior da placa com o tempo, ou seja, a emissão de CH₄ está relacionada com a velocidade de aumento da concentração do gás no interior da placa. Vale ressaltar que os volumes foram normalizados para as Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP). As seguintes expressões foram utilizadas para a determinação da taxa de emissão superficial em termos volumétricos e mássicos:

$$Q_{ES,CH_4} = \frac{V_{placa}}{A_{placa}} \times \frac{\Delta C_{CH_4}}{\Delta t} \times \frac{273,15}{(273,15 + T_{i.int.})} \times \frac{P_{atm}}{1.000} \quad (Eq. 34)$$

$$J_{CH_4} = Q_{ES,CH_4} \times \rho_{CH_4} \quad (Eq. 35)$$

em que: Q_{ES,CH_4} = taxa de emissão volumétrica superficial de CH₄ (Nlitros/s.m²); J_{CH_4} = taxa de emissão mássica superficial de CH₄ (g/s.m²); V_{placa} = volume útil da placa de fluxo = 8,34 litros, A_{placa} = área de solo coberta pela placa = 0,1560 m², $\Delta C_{CH_4}/\Delta t$ = variação da concentração do CH₄ (% vol.) com o tempo (s), $T_{interna}$ = temperatura interna do gás na placa (°C), P_{atm} = pressão atmosférica (mbar) e ρ_{CH_4} = massa específica do CH₄.

b) Fatores de influência nas emissões de gases dos aterros

Maciel (2003) realizou uma revisão sobre os principais fatores que influenciam o fluxo de CH₄ pela cobertura dos aterros, os quais foram agrupados em quatro categorias, conforme descrito a seguir:

- Fatores do ambiente interno da massa de resíduos

A decomposição dos resíduos e a drenagem interna dos gases são os dois principais fatores relativos ao ambiente interno dos resíduos. Esses fatores influenciam diretamente os gradientes de pressão e a concentração dos gases que atingem a camada de cobertura. De acordo com Morris *et al.* (2001), as emissões de CH₄ apresentam rápida redução em magnitude e distribuição após a disposição dos resíduos nas células. Nesse estudo, foram verificadas taxas de emissão de 52,7 g/m².dia nos locais com resíduos de idade inferior a 0,5 anos e 3,2 g/m².dia para aqueles com tempo de disposição superior a cinco anos, comprovando, assim, o breve decaimento das emissões superficiais em um mesmo aterro sanitário. A ausência ou baixa eficiência da drenagem interna ou coleta dos gases pode levar ao acúmulo de gases na massa de resíduos (inclusive sob a cobertura), resultando em maiores taxas de emissão devido à elevação do gradiente de pressão.

- Fatores da camada de cobertura

O estudo e monitoramento das características geotécnicas do solo da camada de cobertura são imprescindíveis dentro de qualquer investigação para análise de fluxo de gases. Os principais parâmetros geotécnicos da camada e seus efeitos na percolação dos ga-

ses foram detalhados por Maciel (2003), conforme apresentado na Tabela 2. Os aspectos microbiológicos do solo, com ênfase na oxidação do metano, são comprovadamente parâmetros de redução das emissões superficiais. Whalen *et al.* (1990) verificaram oxidação de CH₄ da ordem de 45 g/m².dia, enquanto Boeckx *et al.* (1996), citando Kightley *et al.* (1995), apresentaram taxas de oxidação ainda superiores, em torno de 166 g/m².dia. É importante ressaltar que a oxidação na cobertura também varia em função das condições climáticas.

Tabela 2 – Parâmetros geotécnicos da cobertura e efeitos nas emissões (Maciel, 2003)

Parâmetros geotécnicos	Possíveis efeitos nas emissões de gases para atmosfera
Tipo de solo	Solos de granulometria fina (argilas) são preferidos para controle das emissões (menor permeabilidade e maior retenção de umidade).
Espessura	Quanto maior a espessura da camada, maior a possibilidade de retenção física, química e biológica dos gases.
Umidade/Saturação	A presença de água nos vazios do solo reduz a percolação dos gases. Redução drástica para valores acima de 75% de saturação.
Conteúdo volumétrico de ar	Quanto maior a presença de poros aerados na matriz, mais rápida é a velocidade dos gases no meio, consequentemente, maiores emissões.
Peso específico/ Compactação	O aumento do peso específico dificulta a passagem dos gases (menores porosidade e permeabilidade), minimizando as emissões.
Sucção	Importante relação com a retenção/absorção da umidade na camada, especialmente nas coberturas evapotranspirativas.
Temperatura	A elevação da temperatura do solo favorece as emissões dos gases (Park & Shin, 2001).
Coeficiente de permeabilidade	Parâmetro que mede a facilidade/dificuldade do gás em atravessar o solo por advecção. Grandeza proporcional às emissões de gases.
Coeficiente de difusão	Parâmetro que mede a facilidade/dificuldade do gás em atravessar o solo por difusão. Grandeza proporcional ao fluxo de gás emitido.
Contração/expansão e fissuras	Ciclos de umedecimento/secagem favorecem o aparecimento de fissuras em solos argilosos, aumentando os níveis de emissão.
Mineralogia	Possíveis reações físico-químicas dos minerais do solo com os gases podem retê-los na cobertura.

Além dos aspectos geotécnicos e microbiológicos, a configuração ou perfil da camada de cobertura é de grande influência para as emissões de gases. A presença de subcamadas drenantes (facilita a percolação lateral do gás para drenos) e de vegetação (retém umidade no solo) minimiza as emissões superficiais. Por sua vez, os geossintéticos podem ser utilizados para controlar as emissões por apresentarem coeficiente de permeabilidade muito inferior ao solo, no entanto, eles estão perdendo força dentro dos novos conceitos de barreiras capilares, evapotranspirativas e reativas.

- Fatores climáticos ou sazonais

As condições climáticas locais (pressão atmosférica, precipitação, velocidade do vento, temperatura ambiente) e sua distribuição ao longo das estações do ano (sazonalidade) são fatores diretamente responsáveis pelos níveis de emissões de gases nos aterros sanitários.

A variação da pressão atmosférica (p_{atm}) se reflete nos gradientes de pressão existentes na camada de cobertura do aterro. Christophersen *et al.* (2001) registraram crescimento nas taxas de emissões de CH₄ e CO₂ na ocasião de uma queda de 2,0 kPa (20 mbar) na p_{atm} num intervalo de 48h. Por sua vez, Czepiel *et al.* (1996) apresentaram resultados de aumento nas emissões totais do aterro de 11,5 para 21 m³CH₄/min devido a um decréscimo de 1,5 kPa (102,6 → 101,1 kPa) na p_{atm} . Ainda de acordo com os últimos autores, os métodos das placas de fluxo são menos sensíveis à variação da p_{atm} do que as análises por infravermelho.

A precipitação pode ocasionar a diminuição do fluxo devido ao aumento do grau de saturação do solo, provocada pelo decréscimo na permeabilidade do solo aos gases. No entanto, o aumento da umidade da camada de cobertura também tem um efeito positivo na liberação do CH₄, pois provocará uma diminuição nas atividades microbiológicas de oxidação desse gás (Borjesson & Svensson, 1997).

A velocidade do vento pode provocar a diluição do biogás imediatamente acima da superfície da camada e flutuações de pressões atmosféricas devido à turbulência, as quais aumentam as emissões superficiais. Cooper e Bier (1997) afirmam que não se deve realizar investigações de fluxo por análises de infravermelho para velocidades do vento acima de 4,4 m/s. Os resultados mais precisos são obtidos para velocidades ≤ 2,2 m/s. Poulsen (2005) afirma que o aumento das emissões superficiais pelo vento é especialmente importante para velocidades superiores a 5 m/s.

A variação da temperatura ambiente (t_{amb}) também influencia as emissões de gases devido às alterações na temperatura do solo. Park e Shin (2001) observaram que o aumento do fluxo dos gases está diretamente relacionado com a elevação da temperatura do solo. Ao longo de 24 horas, o fluxo de gases entre às 20h e 04h foi mínimo comparado com medições realizadas das 12h às 18h. Esse fato foi observado em diferentes épocas do ano (verão, primavera e inverno), quando as temperaturas do solo variaram de -10°C até 35°C.

c) Taxas de fluxo de CH₄ em cobertura de aterros reportadas na literatura

As taxas de emissões de CH₄ e os fatores de influência em investigações com placas de fluxo estáticas reportadas na literatura mostram valores que variam de 0,29 negativo até 14.794 g/m².dia, conforme levantado por Maciel (2003). Essa variação de resultados comprova que as emissões superficiais são dependentes de um conjunto de fatores relacionados ao ambiente interno dos resíduos, à camada de cobertura e ao clima específico de cada aterro. As taxas negativas indicam que o fluxo de gás está no sentido inverso, ou seja, de fora para dentro do aterro. De acordo com USEPA (2004), as emissões superficiais de CH₄ em aterros com cobertura final implantada não deve ser superior a 0,086 g/m².dia e, em aterros com cobertura intermediária ou temporária, o limite é de 8,64 g/m².dia. É importante ressaltar que podem existir zonas de fluxo com valores superiores, mas os valores médios do aterro devem ser inferiores ao limite estabelecido.

As estimativas de emissões de gases realizadas por meio do ensaio da placa estão associadas a pequenas áreas da camada de cobertura. Uma das formas de abranger os ensaios para áreas maiores é subdividir o aterro em setores. USEPA (2004) recomenda que o número de ensaios em áreas superiores a 5.000 m² deve ser calculado com base na expressão: $n = 6 + 0,15 \times A^{0,5}$, em que n é o número de ensaios e A é a área ou região do aterro investigada. Para áreas menores que 5.000 m², o número de ensaios deve ser: $n = A / 5.000 \times 16$, com, no mínimo, seis ensaios. Conclui-se que o número de ensaios e, consequentemente, o espaçamento entre eles (malha ou *grid*) é função do tamanho da área analisada. Acredita-se que essa conceituação deva ser utilizada apenas como cenário inicial da investigação, a qual deve sofrer ajustes em função das taxas de emissões encontradas em campo e da necessidade de uma melhor discretização espacial, principalmente nas regiões de pico de fluxo. Portanto, não existe um espaçamento ideal, este deve ser ajustado de acordo com as peculiaridades do aterro (área, altura, produção de biogás e taxas de emissões superficiais, entre outros fatores). O mapeamento das emissões superficiais do aterro pode ser obtido por meio de técnicas de interpolação de dados. Esse mapeamento pode ser realizado utilizando-se linhas de isofluxo em 2D ou sob efeito tridimensional.

5. COMENTÁRIOS FINAIS

Tanto o avanço de contaminantes inorgânicos e orgânicos quanto o fluxo de gases através dos solos na condição não saturada são dependentes do conteúdo de água e do grau de saturação a água e são governados pela relação entre a umidade e a sucção expressa na curva de retenção de água do solo (relações constitutivas k-S-P para o sistema bifásico ar-água). Quanto mais seco o solo, mais fácil a passagem de líquidos orgânicos imiscíveis em água (NAPLs) e de gases, e mais difícil a passagem de solutos presentes na água do solo; o oposto ocorre quando o solo se aproxima da saturação. Observa-se que, no caso dos DNAPLs, a água não constitui uma barreira tão eficiente devido ao avanço desses compostos pela ação gravitacional (densidade maior do que a da água).

Em todos os casos, a mineralogia, a granulometria e a estrutura de poros condicionam o processo, não apenas pela sua influência sobre as relações constitutivas como também sobre a geometria da trajetória das fases (aquosa, gasosa e oleosa), produzindo diferentes padrões de comportamento. Nos solos naturais, a formação de agregados resulta em uma distribuição bimodal de poros que irá produzir uma condição de não equilíbrio físico para o transporte de solutos na fase aquosa. Os solos compactados apresentam variação da estrutura em função da umidade e da energia de compactação. Consequentemente, esses dois parâmetros influenciarão significativamente o processo, e esse conhecimento é importante para o projeto de estruturas de disposição de rejeitos e para controle da contaminação ou de emissões atmosféricas no caso de coberturas.

A representação matemática do fluxo de massa em todos os casos é muito complexa e requer modelos numéricos para sua resolução. Existem soluções analíticas para algumas situações simplificadas em relação à geometria, heterogeneidade de materiais, características da fonte, regime de fluxo e dimensionalidade (em geral, para condição 1D), que não foram apresentadas, mas podem ser encontradas na literatura citada. Todavia, a aplicação dessas soluções deve ser criteriosa porque as simplificações podem gerar er-

ros substanciais na previsão. Optou-se por apresentar as equações diferenciais que mostram os parâmetros relevantes para os processos a fim de auxiliar a compreensão dos mecanismos envolvidos e dos fatores que os influenciam significativamente. Os resultados experimentais, sobretudo de campo, evidenciam que ainda há muito que se pesquisar e entender sobre fluxo de massa de fluidos (líquidos e gases) em solos na condição não saturada, especialmente em solos muito intemperizados desenvolvidos em regiões de clima tropical.

REFERÊNCIAS

- ALCÂNTARA, M.A.K.; SOUZA, L.P.; IZÁRIO FILHO, H.J. (2020). Transporte de cádmio em colunas de solo que receberam chorume. 3º Congresso Sul-Americano de Resíduos Sólidos e Sustentabilidade, IBEAS (Instituto de Brasileiro de Estudos Ambientais), 09 a 11 de setembro de 2020, Gramado, RS, 5p.
- ALFARO SOTO, M.A.; BASSO, J.B.; CHANG, H.K.; VAN GENUCHTEN, M.Th. (2015). Simulação de fluxo e transporte de íons de vinhaça através de vertente da Formação Rio Claro. *Águas Subterrâneas*, ABAS, 29(2): 162-174.
- Alfaro Soto, M.A.; LENHARD, R.; CHANG, H.K.; VAN GENUCHTEN, M.Th. (2019). Determination of specific LNAPL volumes in soils having a multimodal pore-size distribution. *Journal of Environmental Management*, 237: 576-584.
- ANDRADE, M.C.J. (2001). Estudo experimental da permeabilidade a água e ao ar de um solo utilizado na camada de cobertura de um aterro de resíduos sólidos urbanos de Recife - PE, Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, Brasil.
- APPELO, C.A.J. & POSTMA, D. (2005). *Geochemistry, groundwater and pollution*. 2nd ed. A.A. Balkema Publishers, Leiden, 649 p.
- ASTM D4646-2004. Standard test method for 24h batch-type measurement of contaminant sorption by soils and sediments. ASTM International, West Conshohocken, PA, EUA.
- ASTM D4874-95 (Reapproved 2006). Standard test method for leaching solid material in a column apparatus. ASTM International, West Conshohocken, PA, EUA.
- BARBOSA, M.C.; ALMEIDA, M.S.S. & EHRLICH, M. (1996). Ions diffusion through an organic saline clay soil. 2nd International Congress on Environmental Geotechnics (2ICEG), ISSMGE, Osaka, v.1, pp. 7-12.
- BARDEN, L. & SIDES, G.R. (1970). Engineering behavior and structure of compacted clay. *Journal of the Soil Mechanics and Foundations Division*, 96(SM4): 1171-1199.

BARONE, F.S.; YANFUL, E.K.; QUIGLEY, R.M. & ROWE, R.K. (1989). Effect of multiple contaminant migration on diffusion and adsorption of some domestic waste contaminants in a natural clayey soil. *Canadian Geotechnical Journal*, 26: 189-198.

BATALHA, M.S.; BEZERRA, C.R.; BARBOSA, M.C.; JACQUES, D.; PONTEDEIRO, E.M. & VAN GENUCHTEN, M.Th. (2011). Transporte multicomponente do ^{226}Ra presente no fosfogesso através de sua aplicação no solo do cerrado brasileiro. VII Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental (REGEO2011), Belo Horizonte, artigo 4-234, 8 p. (CD-ROM).

BENSON, C.H.; ZHAI, H. & WANG, X. (1992). Estimating hydraulic conductivity of compacted clay liners. *Journal of Geotechnical Engineering*, 120(2): 366-387.

BEZERRA-COELHO, C.R. (2016). Estudo Teórico e Experimental de Fluxo de Água e Transporte de Solutos em Equilíbrio e Não-Equilíbrio em Solos Tropicais. Tese de Doutorado. Programa de Engenharia Civil, COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, 163p.

BLIGHT, G.E. (1971). Flow of air through soils. *Journal of the Soil Mechanics and Foundations Division*, 97(SM4): 607-624.

BOECKX, P.; CLEEMPUT, O.V. & VILLARALDO, I. (1996). Methane emissions from a landfill and the methane oxidizing capacity of its covering soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 28(11/11): 1397-1405.

BOJERSSON, G.; GALLE, B.; SAMUELSSON, J. & SVENSSON, B.H. (2000). Methane emissions from landfills options for measurement and control. *Waste 2000 Conference*, Stratford-upon-Avon, pp. 31-40.

BORJESSON, G. & SVENSSON, B.H. (1997). Seasonal and diurnal methane emissions from a landfill and their regulation by methane oxidation. *Waste Management & Research*, 15: 33-54.

BORTONI, S.F.; SCHLOSSER, R.T.; BARBOSA, M.C. (2019). Numerical Modeling of Multiphase Extraction (MPE) Aiming at LNAPL Recovery in Tropical Soils. *MDPI Journal Water*, 11: 2248 (open access doi:10.3390/w11112248).

BOSCOV, M.E.G. (2008). Geotecnia Ambiental. Oficina de Textos, São Paulo, 248 p.

BOUAZZA, A. & VANGPAISAL, T. (2000). Gas advective flow of partially saturated geosynthetic clay liners. *ASCE Geotechnical Special Publication*, 103: 54-67.

CAMPOS, T.M.P.; CARVALHO, A.C.M.G. & VARGAS Jr., E.A. (1997). Determinação do coeficiente de difusão em solos não saturados: Proposta de uma metodologia experimental. III Simpósio Brasileiro de Solos Não Saturados (NSAT97), ABMS, Rio de Janeiro, v.1, pp. 231-241.

CARDOSO, L.S.P.; MACHADO, S.L.; OLIVEIRA, I.B. & LIMA, J.M.A.H. (2011). Determinação experimental da permeabilidade efetiva de fluidos imiscíveis em sistemas bifásicos. VII Simpósio Brasileiro de Solos Não Saturados, Pirenópolis, v.1, pp 29-38.

CARDOSO, L.P.; MACHADO, S.L.; OLIVEIRA, I.B. & LIMA, J.M.A.H. (2012). Determinação Experimental de Curvas de Retenção em Sistemas Bifásicos para um Solo Residual de Granulito. XVI Congresso Brasileiro de Mecânica dos Solos e Engenharia Geotécnica, ABMS, Porto de Galinhas, v.1, pp. 1-8 (CD-ROM).

CHRISTOPHERSEN, M.; POULSEN, T.G. & KJELDSEN, P. (2001). Modelling lateral gas migration and subsequent emission in soil adjacent to and old unlined landfill. Eighth International Landfill Symposium, Sardinia, vol.2, pp. 475-484.

COOPER, S.P. & BIER, J.D. (1997). Understanding landfill surface emissions monitoring. 20th Annual Landfill Gas Symposium, California, pp. 195-213.

COSSU, R.; MUNTONI, A.; CHIARANTINI, L.; MASSACCI, G.; SERRA, P.; SCOLLETTA, A. & STERZI, G. (1997). Biogas emission measurements using static and dynamic flux chambers and infrared methods. Sixth International Landfill Symposium, Sardinia, vol.4, pp. 103-114.

CZEPIEL, P.M.; MOSHER, B.; CRILL, P.M. & HARRISS, R.C. (1996). Quantifying the effect of oxidation on landfill methane emissions. *Journal of Geophysical Research*, 101(D11): 16.721-16.729.

DANE, J.H. & TOPP, G.C. (2002). *Methods of Soil Analysis – Part 4 Physical Methods*. Soil Science Society of America, Madison, 1692 p.

DOMENICO, P.A. & Schwartz, F.W. (1998). *Physical and Chemical Hydrogeology*. 2nd ed. John Wiley & Sons, Nova Iorque, 506 p.

EMILIANI, C. (1992). *Planet Earth – Cosmology, Geology, and the Evolution of Life and Environment*. Cambridge University Press, New York, 718 p.

FARIAS, W.M.; MARTINS, E.S.; PASTORE, E.L.; MACHADO, P.F.L. & RESCK, I.S. (2009). Benzene concentration in the phases of tropical soils. *Soils and Rocks*, 32(3): 135-140.

FERNANDEZ, F. & QUIGLEY, R.M. (1985). Hydraulic conductivity of natural clays permeated with simple liquid hydrocarbons. *Canadian Geotechnical Journal*, 22: 205-214.

FERNANDEZ, F. & QUIGLEY, R.M. (1988). Viscosity and dielectric constant controls on the hydraulic conductivity of clayey soils permeated with water-soluble organics. *Canadian Geotechnical Journal*, 25: 582-589.

FETTER, C.W. (1999). *Contaminant Hydrogeology*. 2nd ed. Prentice Hall, Upper Saddle River, 500 p.

FETTER, C.W. (2001). *Applied Hydrogeology*. 4th ed. Prentice Hall, Upper Saddle River, 598 p.

FISCHER, C.; MAURICE, C. & LAGERKVIST, A. (1998). Gas emissions from landfills: An overview of issues and research needs. AFR Report 264, Swedish Environmental Protection Agency, Estocolmo, Suécia.

FLEUREAU, J.M. & TAIBI, S. (1995). Water-air permeabilities of unsaturated soils. First International Conference on Unsaturated Soils, Paris, vol. 2, pp.479-484.

FREDLUND, D.G. & RAHARDJO, H. (1993). *Soil mechanics for unsaturated soils*. John-Wiley & Sons, New York, 486 p.

FREEZE, R.A. & CHERRY, J.A. (1979). *Groundwater*. Prentice Hall, Upper Saddle River, 604 p.

FUCHSBERGER, M. & SEMPRICH, S. (1995). Air flow through partially saturated cohesionless soil. First International Conference on Unsaturated Soils, Paris, vol. 2, pp. 491-497.

GERKE, H.H. & VAN GENUCHTEN, M.TH. (1993). A dual-porosity model for simulating the preferential movement of water and solutes in structured porous media. *Water Resource Research*, 29: 305-319.

IGNATIUS, S.G. (1999). Fluxo unidirecional de gás através de um solo compactado – determinação laboratorial de parâmetros. Tese de Doutorado, EP da Universidade de São Paulo, São Paulo, 337 pp.

JUCÁ, J.F.T & MACIEL, F.J. (1999). Permeabilidade ao gás de um solo compactado não saturado. IV Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental, São José dos Campos, pp. 384-391.

KALUARACHCHI, J.J. & PARKER, J.C. (1992). Multiphase flow with a simplified model for oil entrapment. *Transport in Porous Media*, 7: 1-14.

KAMON, M.; INAZUMI, S.; KATSUMI, T. & INUI, T. (2002). Evaluation of gas flow through landfill cover with sludge barrier. Second Japan-Korea Joint Seminar on Geoenvironmental Engineering, pp. 4-12.

LANGFELDER, L. J.; CHEN, C.F. & JUSTICE, J.A. (1968). Air permeability of compacted cohesive soils. *Journal of the Irrigation and Drainage Division, ASCE*, 94(SM4): 981-1001.

LANGMUIR, D. (1997). *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice Hall, Upper Saddle River, 602 p.

LENHARD, R.J. (1992). Measurement and modeling of three-phase saturation-pressure hysteresis. *Journal of Contaminant Hydrology*, 9: 243-269.

LENHARD, R.J. & PARKER, J.C. (1987). Measurement and prediction of saturation-pressure relationships in three-phase porous media systems. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1: 407-424.

LENHARD, R.J. & PARKER, J.C. (1990). Estimation of free hydrocarbon volume from fluid levels in monitoring wells. *Ground Water*, 28(1): 57-67.

LERMAN, A. (1979). *Geochemical Processes, Water and Sediment Environments*. John Wiley & Sons, New York, 482 p.

LEVERETT, M.C. (1941). Capillary behavior in porous solids, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.*, 142: 152-169.

LOISEAU, C.; CUI, Y.J. & DELAGE, P. (2002). Air conductivity of a heavily compacted swelling clay-sand mixture. *Third International Conference on Unsaturated Soils*, Recife, Vol.1, pp. 383-388.

MACIEL, F.J. (2003). Estudo da geração, percolação e emissão de gases pela camada de cobertura do Aterro de Resíduos Sólidos da Muribeca/PE. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFPE, Recife, 159p.

MACIEL, F.J. (2009). Geração de biogás e energia em aterro experimental de resíduos sólidos urbanos. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFPE, Recife, 333p.

MACIEL, F.J. & JUCÁ, J.F.T. (2000). Laboratory and field test for studying gas flow through MSW landfill cover soil. *ASCE Geotechnical Special Publication*, 99: 569-585.

MACIEL, F.J. & JUCÁ, J. F.T. (2002). Gases monitoring methodology applied in Muribeca Solid Waste Landfill. *Fourth International Congress on Environmental Geotechnics*, Balkema, Rio de Janeiro, Vol. 1, pp. 263-269.

MARINHO, F. (1994). Shrinkage behaviour of some plastic soils. PhD Thesis, Imperial College, London, UK, 216p.

MARINHO, F.; ANDRADE, C.J. & JUCÁ, J.F.T. (2001). Air and water permeability of a compacted soil used in a solid waste landfill in Recife, Brazil. *3rd BGA Geoenvironmental Engineering Conference*, London, v.1, pp.437-442.

MATOS DE SOUZA, M.; LIMA, J.T.; BARBOSA, M.C. & SILVA JR, G.C. (2016a). Determinação do volume específico de LNAPLs a partir de espessuras aparentes de fase livre em poços de monitoramento: análise de sensibilidade dos parâmetros envolvidos. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, 21(2), abr/jun 2016: 251-263.

MATOS DE SOUSA, M.; OOSTROM, M.; WHITE, M.D.; SILVA JR., G.C.; BARBOSA, M.C. (2016b). Simulation of Subsurface Multiphase Contaminant Extraction Using a Bioslurping Well Model. *Transport in Porous Media* 114: 649-673.

MENDONÇA, R.M.G. (2000). Transporte e retenção de ânions em solo tropical residual saprolítico do Estado do Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado. Programa de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 295 p.

MERCER, J.W. & COHEN, R.M. (1990). A review of immiscible fluids in the subsurface: Properties, models, characterization, and remediation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 6(2): 107-163.

MILLER, C.T.; CHRISTAKOS, G.; IMHOFF, P.T.; MCBRIDE, J.F. & PEDIT, J.A. (1998). Multiphase flow and transport modeling in heterogeneous porous media: challenges and approaches. *Advances in Water Resources*, 2(21): 77-120.

MIRANDA, J.H.; DUARTE, S.N. & LIBARDI, P.L. (2004). MIDI: Modelo para simulação do deslocamento de solutos em colunas verticais de solo não saturado. V Simpósio Brasileiro de Solos Não Saturados (NSAT2004), ABMS, São Carlos, v.1, p. 155-160.

MITCHELL, J.K. (1991). Conduction phenomena: from theory to geotechnical practice. *Geotechnique*, 41(3): 299-340.

MITCHELL, J.K.; HOOPER, D.R. & CAMPANELLA, R.G. (1965). Permeability of compacted clay. *Journal of the Soil Mechanics and Foundations Division, ASCE*, 91(SM4): 41-65.

MORRIS, J.W.F; FOURIE, A.B. & BLIGHT, G.E. (2001). Comparison between measured & modeled methane emissions from landfill in semi-arid climates. Eighth International Landfill Symposium, Sardinia, vol.2, pp. 435-442.

PARK, J.W. & SHIN, H.C. (2001). Surface emission of landfill gas from solid waste landfill. *Atmospheric Environment*, 35: 3445-3451.

PARKER, J.C. & LENHARD, R.J. (1987). A model for hysteretic constitutive relations governing multiphase flow, 1, Saturation-pressure relations. *Water Resources Research*, 23(12): 2187-2196.

PARKER, J.C.; LENHARD, R.J. & KUPPUSAMY, T. (1987). A parametric model for constitutive properties governing multiphase flow in porous media. *Water Resources Research*, 23(4): 618-624.

PARKER, J.C. (1989). Multiphase flow and transport in porous media. *Reviews of Geophysics*, 27(3): 311-328.

PEREIRA, E.M.; CHANG, H.K. & SOTO, M.A.A. (2011). Estimativa de alguns parâmetros de transporte de contaminantes para solos brasileiros. *UNESP Geociências*, 30(3): 383-398.

POLING, B.; PRAUSNITZ, J. & CONNELL, J.O. (2001). *The Properties of Gases and Liquids*, 5 ed. McGraw Hill, New York, 803p.

POULSEN, T.G. (2005). Impact of wind turbulence on landfill gas emissions. Tenth International Waste Management and Landfill Symposium, Cagliari, 6p., CD-ROM.

ROWE, R.K.; QUIGLEY, R.M.; BRACHMAN, R.W.I. & BOOKER, J.R. (2004). *Barrier Systems for Waste Disposal Facilities*. 2nd ed. Spon Press, Taylor & Francis Group, London and New York, 587 p.

SCHARFF, H.; OONK, J. & HENSEN, A. (2001). Quantifying landfill gas emissions in Netherlands. Definition study. Project number 374399/9020. Utrecht.

SILVEIRA, C.S.; BARBOSA, M.C. & COELHO NETTO, A.L. (2005). A tracer experiment as an alternative methodology to understand infiltration pathway in a tropical rain-forest soil. *Solos e Rochas*, 28(3): 261-270.

SOTO, M.A. & KIANG, C.H. (2013). Permeabilidade relativa em zona vadosa com porosidade bimodal: um estudo em solos brasileiros. *ABAS, Águas Subterrâneas*, 27(2): 93-103.

SOUSA, R.P.; OLIVEIRA, I.B.; MACHADO, S.L. & SALES, E.A. (2012). Development of an instrumented channel for multiphase flow in unsaturated soils. *Soil & Rocks*, 35(3): 237-249.

TORIDE, N.; LEIJ, F.J. & VAN GENUCHTEN, M.TH. (1993). A comprehensive set of analytical solutions for nonequilibrium transport with first-order decay and zero-order production. *Water Resource Research*, 29(7): 2167-2182.

USEPA (1992). *Batch-Type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals*. Technical Resource Document EPA/530-SW-87-006-F. Office of Solid Waste and Emergency Response, US Environmental Protection Agency, Washington, DC, April 1992, 116 p.

USEPA (2004). Monitoring Approaches for Landfill Bioreactors. EPA/600/R-04/301. EDS.: TOLAYMAT, T., KREMER, F., CARSON, D. & HOOVER, W.D. National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio.

VAN GENUCHTEN, M.TH. & WIERENGA, P.J. (1976). Mass transfer studies in sorbing porous media: I. Analytical solutions. *Soil Science Society of America Journal*, 40(4): 473-480.

VAN GENUCHTEN, M.TH. & WAGENET, R.J. (1989). Two-site/two region models for pesticide transport and degradation: theoretical development and analytical solutions. *Soil Science Society of America Journal*, 53: 1303-1310.

WHALEN, S.C.; REEBURGH, W.S.; SANDBECK, K.A. (1990). Rapid methane oxidation in a landfill cover soil. *Journal of Applied and Environmental Microbiology*, 56(11): 3405- 3411.

