MANOEL PAULO DE TOLEDO

DESENVOLVIMENTO DE UM DISPOSITIVO PARA AVALIAÇÃO DOTRANSPORTE DE COMBUSTÍVEIS NO MEIO SUBTERRÂNEO

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor.

Área de Concentração: Engenharia Hidráulica e Sanitária
Orientadora: Livre Docente Dione Mari Morita

São Paulo

2013

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de janeiro de 2013.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

Toledo, Manoel Paulo de
Desenvolvimento de um dispositivos para avaliação do transporte de combustíveis no meio subterrâneo / M.P. de Toledo. -- ed.rev. -- São Paulo, 2013.
119 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental.

1. Hidrocarbonetos 2. Combustíveis 3. Transportes I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental II. t.

Manoel Paulo de Toledo

Desenvolvimento de um dispositivo para avaliação do transporte de combustíveis no meio subterrâneo

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor.

Área de concentração: Engenharia Hidráulica e Sanitária

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr._____ Instituição_____

Julgamento:_____ Assinatura_____

Prof. Dr._____ Instituição_____

Julgamento:_____ Assinatura_____

Prof. Dr._____ Instituição_____

Julgamento:_____ Assinatura_____

Prof. Dr._____ Instituição_____

Julgamento:_____ Assinatura_____

Prof. Dr._____ Instituição_____

Julgamento:_____ Assinatura_____

DEDICATÓRIA

A meus pais, Quim e Elsa (In Memoriam)

A meus filhos, Tatiana e Paulo

À Teresa Regina

Pelo muito que significam para mim

Ao Prof. Pedro Alem, um exemplo

A todos os meus Mestres que muito já me ensinaram e ainda ensinam

A todos aqueles que se dedicaram ao pioneirismo do controle da poluição no Brasil, desde os tempos da Comissão Intermunicipal do Controle da Poluição das Águas e do Ar, CICPAA, em especial, a Fernando Araújo Guimarães (In Memoriam).

AGRADECIMENTOS

À CETESB pela oportunidade de realização do Doutorado.

À Prof.ª Dr.ª Dione Mari Morita, hoje Livre Docente, pelo incansável trabalho, estímulo, orientação, encorajamento e ajuda sem os quais não teria sido possível este trabalho.

Aos meus superiores pela colaboração constante.

Ao Prof. Podalyro pelas discussões, sugestões e transmissão de conhecimentos de Mecânica dos Fluidos.

A Fernando N. Aidar pelo tratamento das imagens.

A Ricardo Taccola pelos ensinamentos sobre mineralogia.

Aos companheiros de curso que auxiliaram nas discussões durante as apresentações prévias.

Ao Prof. Páez Carreño pela cessão do Laboratório de Micro Eletrônica, para realização dos experimentos.

Ao Prof. Jeong S-W, da USEPA, pela presteza do envio de seus trabalhos, apesar de estar em seu Ano Sabático.

À Profª A. R. da Costa, da Universidade de Évora, Portugal, pelo fornecimento de material sobre potencial mátrico.

À Petrobras pelo fornecimento dos combustíveis.

A Raimundo Paiva de Nóbrega pela colaboração para o início destes trabalhos.

A Murillo Z. Mielli pela construção dos microcanais e pela ajuda nos experimentos.

A Moacir Ferreira da Silva pelos constantes estímulo, ajuda e discussões.9*

A todos que de alguma forma contribuíram para este trabalho e que não cito nominalmente por um injusto esquecimento.

RESUMO

M. S. Toledo, M.P. de. Desenvolvimento de um dispositivo para avaliação do transporte de combustíveis no meio subterrâneo. Tese (Doutorado) apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Hidráulica.

O presente trabalho teve o intuito de desenvolver um novo dispositivo para melhor conhecer a movimentação de combustíveis no meio subterrâneo, fundamental à definição de tecnologias para remediação de áreas contaminadas. Paralelamente, procurou-se verificar a viabilidade da utilização do dispositivo proposto como método simples, rápido e de baixo custo para investigação do fluxo do óleo diesel, da gasolina e do biodiesel no solo. Fabricou-se um microcanal em poli(dimetil)siloxano que reproduziu fielmente as dimensões e geometrias dos poros e canais do solo. Inicialmente, o microcanal foi saturado com ar; em seguida, injetou-se o combustível e sequencialmente, a água de tal forma a simular um derramamento de combustível no solo sucedido por uma precipitação. Cada operação foi gravada em vídeo ou fotografada, o que permitiu a visualização dos fenômenos que ocorriam no interior do canal. Os resultados obtidos mostraram a viabilidade do dispositivo proposto para o estudo da movimentação dos combustíveis no meio subterrâneo. Verificou-se que tanto a gasolina quanto o óleo diesel evaporam, sendo a primeira mais rapidamente do que o segundo. O experimento permitiu calcular a taxa de evaporação de gasolina no solo. O óleo diesel e o biodiesel ficaram retidos nos poros fechados e a eventual água da chuva que escoava pelo mesmo caminho que a fase gasosa (ar e no caso do óleo diesel, vapores) removia parcialmente esses combustíveis.

Palavras chave: hidrocarbonetos, combustíveis, movimentação, meio subterrâneo, remediação.

ABSTRACT

M.S. Toledo, M.P. de. Development of a device for evaluating fuel transport in the underground soil. Thesis submitted to the Polytechnic School of Engineering of the University of Sao Paulo as part of the requirements to obtain the Doctoral Degree in Hydraulic and Sanitation Engineering.

The present work had the aim of developing a new device for better understanding fuel motion in the underground soil a key issue for the definition of contaminated area remediation technologies. As a side goal one tried to verify the feasibility of using the proposed device as a simple, fast and inexpensive tool for the investigation of underground fuel flow in porous soil by means of laboratory experiments with it. A poly(dimethyl)siloxane microchannel reproducing exactly the dimensions and geometries of soil pores and channels has been fabricated. Initially the microchannel was saturated with air; then firstly fuel was injected and sequentially water in order to mimic soil contamination by fuel leakage followed by a rain fall. Each and every operation was video recorded or photographed what allowed the visualization of the phenomena occurring inside the microchannel. Results showed the viability of the proposed device for studying the transport of fuels in the underground soil. It has been verified that gasoline vaporizes as does diesel oil as well, the former quicker than the last. The experiment allowed calculating the evaporation rate of gasoline in the soil. It has been seen that diesel oil and biodiesel remained trapped in closed pores and the eventual rain water flowed through the gaseous phase way (air and in the case of diesel oil, vapor) partially removing them.

Key words: hydrocarbons, fuels, motion, underground media, remediation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Corte vertical do solo no qual se vê o solo saturado à esquerda e à direita o não saturado. O escoamento é de água da chuva, de cima para baixo, da esquerda para a direita Adaptado de LARCHER fig. 4.6 pág 225, apud DA COSTA, 2001.	26
Figura 2	Forças capilares formadas na garganta entre dois grãos de solo. Em azul, o fluido, que forma um menisco; em marrom, os grãos de solo.	27
Figura 3	Formação de blobs de contaminantes nos poros (adaptado de YOON, 2007).	28
Figura 4	Representação do ângulo de contato θ (a) maior do que 90º, (b) menor do que 90º e (c) espalhamento total, adaptado de M. N. Rahaman apud A. P. Luz et al., 1995.	31
Figura 5	Exemplo de esquema do ensaio em coluna feito por Darcy (CIV, s.d.).	33
Figura 6	Esquema de ensaio em coluna (Adaptado de: Franco; Jardim, 2011).	34
Figura 7	Coluna com enchimento de vidro, modificado de (WERTH et al, 2010). Observa-se em vermelho o DNAPL e em cinza os canalículos do solo.	36
Figura 8	Microcanal utilizado por McDonald et al. (2000), a dimensão dos canalículos é representativa do solo, mas sua forma não.	36
Figura 9	Dispositivo construído por Lanning e Ford (2002) para pesquisa de mobilidade de micro organismos no solo – no início do processo (a) e ao final (b).	37
Figura 10	Modelo de solo de Chen et al. (2002) onde foram introduzidas heterogeneidades químicas e mantida geometria uniforme com quadrados de 2 μm espaçados por 1 μm.	38
Figura 11	Modelo de canais utilizado por Chomsurin e Werth (2003). O fluxo se dá no plano horizontal, que é o plano da figura, pelos canais formados pelos espaços entre os discos.	38
Figura 12	Modelo adaptado de CHOMSURIN; WERTH (2003), semelhante ao anterior dos mesmos pesquisadores, mas com formas que tentam fugir da simetria absoluta vista na Figura 11.	39
Figura 13	Modelo homogêneo de vidro utilizado por Jeong e Yavuz (2003) com dimensões de 6,4 cm X 4,0 cm.	40

LISTA DE FIGURAS

Figura 14	Micromodelo de Jeong e Yavuz (2000) utilizado para medir o aprisionamento de TCE nos canalículos entre os nós, este modelo media 5,9 cm X 4,2 cm.	41
Figura 15	Foto do microcanal de Sirivithayapakorn e Keller (2003) em microscópio eletrônico de varredura.	42
Figura 16	Modelo utilizado por Joekar Niasar et al. para explicar a formação de poros isolados. Modificado de JOEKAR-NIASAR et al. (2007).	43
Figura 17	Lâmina de silício dentro de uma placa de Petri com tampa, já com a gravação do microcanal mostrado longitudinalmente ao centro da lâmina em tom mais escuro.	56
Figura 18	Fotograma do microcanal resultante da reprodução de canalículos existentes no solo pesquisado, com dois furos circulares para entrada e saída dos fluidos utilizados nos experimentos	57
Figura 19	Microcanal no qual foi injetada água com corante vermelho.	58
Figura 20	Fotos da montagem da lupa, bomba de seringas e motor de passo, com o microcanal da Figura 19 colocado sobre uma placa de Petri na mesa da lupa (Fonte Mielli, M. Z).	59
Figura 21	Bolhas de ar introduzidas pelo uso da bomba peristáltica.	60
Figura 22	Foto demonstrativa da impossibilidade do uso de corantes para melhorar a imagem do microcanal com diesel. Não se consegue discernir o diesel no fluxo.	62
Figura 23	Representação esquemática da desestabilização de partículas coloidais por espécies hidrolisadas de ferro e alumínio, para comparação com moléculas presentes no fluxo subterrâneo provenientes de água da chuva e/ou de contaminantes resultantes de derramamentos de combustíveis no solo. [Adaptada de Di Bernardo e Dantas, (2005)]	71
Figura 24	Trecho do microcanal inundado com água e corante azul.	75
Figura 25	Trecho do microcanal da Figura 24 após a remoção da água azul pela água ultra pura.	75
Figura 26	Tamanho inicial das bolhas utilizadas para cálculo do volume inicial de gasolina para obter a taxa de evaporação.	78
Figura 27	Decréscimo do tamanho das bolhas de gasolina, decorridos 7s do início do experimento. A bolha correspondente a V4 evaporou-se totalmente nesta foto.	79

LISTA DE FIGURAS

Figura 28	Registro da diminuição gradativa do tamanho das bolhas de gasolina decorridos 52s do instante da Figura 26. A bolha de volume inicial V1 evaporou-se totalmente nesta foto.	79
Figura 29	Decorridos 69 s, as bolha diminuíram bastante seu volume.	80
Figura 30	Foto final desta fase do experimento. A partir desta foto foram calculados os volumes finais de V3, V5 e V6. A bolha de volume V2 evaporou-se totalmente nesta foto.	80
Figura 31	Microcanal saturado de gasolina.	86
Figura 32	Microcanal sem gasolina após a primeira lavagem com a injeção de água.	86
Figura 33	O biodiesel começa a aparecer no campo visual do microcanal, à direita, onde o contorno do microcanal começa a desaparecer.	89
Figura 34	É possível ver o fluxo de água no centro do microcanal e se consegue distinguir o contorno desse fluxo.	90
Figura 35	Gráfico da porcentagem de óleo diesel evaporado em função do tempo em minutos (Baseado em Fingas, 2004).	94
Figura 36	Foto do trecho do microcanal, cheio de ar, utilizado no experimento com diesel.	95
Figura 37	Vapor de diesel, diesel e ar no microcanal.	95
Figura 38	Vapor de diesel, diesel líquido e ar no microcanal em fluxo difásico contínuo.	96
Figura 39	Diesel líquido, vapor de diesel e fluxo de água no centro do canal.	97
Figura 40	Refluxo de ar pelo meio do caudal de óleo diesel injetado.	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Valores de volume em cm^3, tempo de vida (s) e massa (g) para cada bolha existente no microcanal	82
Tabela 2	Valores de evaporação de gasolina no solo, obtidos por Arthurs et al. (1995)	83
Tabela 3	Taxas de evaporação de gasolina, em g/h, no total e em duas profundidades do solo no experimento realizado por Arthurs et al., (1995)	83
Tabela 4	Tempo de vida de compostos na zona vadosa de solo argilo arenoso. (Zalidis et al., 1991)	85
Tabela 5	Valores de velocidade média para o fluxo de biodiesel B100 no microcanal, com vazão de $0{,}02 \mu L.s^{-1}$	91
Tabela 6	Tamanho das bolhas de ar, em cm, para o fluxo de biodiesel B100 no microcanal, com vazão de $0{,}02\ \mu L.s^{-1}$	92
Tabela 7	Resumo dos resultados dos cálculos das variáveis de Kolmogórov	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEM	Microscópio analítico eletrônico
B100	Biodiesel puro
BTEX	Benzeno tolueno etilbenzeno xileno (compostos voláteis)
CCD	Charge coupled device (câmera de vídeo ou de fotografia acoplada à lupa ou microscópio)
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
DAEE	Departamento de Águas e Energia Elétrica
DNAPL	Fase densa não aquosa
EPA	Environmental Protection Agency
EPUSP	Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
FCTH	Fundação Centro Tecnológico de Hidráulica
GC/MS	Cromatografia gasosa/espectrometria de massa
HAPs	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
HPLC	Cromatografia líquida de alto desempenho *[performance]* (em inglês)
IFT	Tensão interfacial (em inglês)
LCP	Polímero de cristal líquido
LME	Laboratório de microeletrônica
LNAPL	Fase leve não aquosa
MRI	Ressonância magnética
NAPL	Non aqueous phase liquid
NC_a	Número de capilaridade
PA	Poliamida
PBT	Polibutilenetereftalato
PC	Policarbonato
PDMS	Poli(dimetil)siloxano
PE	Polietileno
PEEK	Poliéter éter cetona
PEI	Polieterimida
PETG	Polietileno tereftalato glicol
PHD	Departamento de Hidráulica da Engenharia Civil da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
PMMA	Polidimetilmetacrilato
POM	Polioximetileno
PP	Polipropileno

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PPE	Éter de polifenileno
OS	Poliestireno
PSU	Polisulfona
RCA	Processo de limpeza do molde do PDMS em silício
rev.	Revisão
S-10	Óleo diesel com 10 ppm de enxofre
S-500	Óleo diesel com 500 ppm de enxofre
SW	Solid waste
TCE	Tricloroetileno
USP	Universidade de São Paulo
UV	Luz ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS (Letras gregas)

Ψ_{cap}	Componente capilar do potencial mátrico do solo [$F.L^{-2}$]
Δt	Tempo decorrido para passar do volume inicial da bolha de gasolina para o volume final [T]
ΔV	Volume inicial menos volume final de cada bolha de gasolina [L^3]
ε	Energia dissipada por unidade de massa na teoria de microescalas de Kolmogórov Joule/kg
η	Dimensão linear na teoria de microescalas de Kolmogórov [L]
μ	Viscosidade dinâmica do fluido [$F.L^{-2}.T$]
μ	Coeficiente de atenuação da radiação gama por unidade de massa [$L^2.M^{-1}$]
μL	Volume em microlitros [L^3]
μm	Milésima parte do milímetro [L]
θ	Ângulo de contato entre a solução de surfactante e o sólido [°]
θ	Conteúdo volumétrico [adimensional]
ρ	Densidade ou massa específica [ML^{-3}]
ρ_g	Massa específica da gasolina [ML^{-3}]
σ	Tensão superficial [$F.L^{-1}$]
σ	Tensão interfacial [$F.L^{-1}$]
τ	Tempo na teoria de microescalas de Kolmogórov
υ	Viscosidade cinemática do fluido [$L^2.T^{-1}$]

LISTA DE SÍMBOLOS (Caracteres latinos)

A_b	Projeção horizontal da área da base do microcanal $[L]^2$
A_i	Área de cada bolha de gasolina projetada no plano horizontal $[L]^2$
cm	Centímetro 10^{-2} m [L]
d	Diâmetro do poro no solo [L]
D	Diâmetro de duto [L]
D’	Porcentagem de hidrocarbonetos destilada a 180ºC
g	Grama [M]
h	Altura do microcanal [L]
I	Radiação gama emergente [taxa de contagem]
I, j, n	Índices
I^o	Radiação gama incidente [taxa de contagem]
KeV	Kiloeletronvolt – unidade de energia igual a $1,6X10^{-19}$Joule
m	Unidade de comprimento [L]
m	Unidade de comprimento linear metro [L]
mm	Milímetro 10^{-3} m [L]
mW	Mili Watt – unidade de potência elétrica
NCa	Número de capilaridade – adimensional
nm	Nanômetro – 10^{-9}m [L]
s	Unidade de tempo [T]
U	Coeficiente de atenuação volumétrico
v [1]	Velocidade tangencial do vórtice na teoria de microescalas de Kolmogórov $[LT]^{-1}$
v’	Velocidade do fluxo $[LT]^{-1}$
V_c	Volume do microcanal $[L]^3$
vD	Velocidade de Darcy $[LT]^{-1}$
V'_i	Volume final da bolha de gasolina $[L]^3$
V_i	Volume inicial da bolha de gasolina $[L]^3$
x	Comprimento do caminho para absorção da radiação gama [L]

[1] Como a grandeza velocidade comparece em diversas fórmulas, medida em diferentes pontos, optou-se por utilizar mais de um símbolo, por vezes na mesma fórmula, para facilitar a identificação, embora imponha uma dificuldade inicial.

SUMÁRIO

1 **INTRODUÇÃO** 19

2 **OBJETIVOS** 21

2.1 OBJETIVO GERAL 21

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 21

3 **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA** 22

3.1 MOVIMENTAÇÃO E RETENÇÃO DE CONTAMINANTES NO SOLO 22

3.1.1 **Aspectos físico-químicos do fluxo** 22

3.1.2 **Aspectos físicos do fluxo** 23

a Forças de Capilaridade 24

b Forças Viscosas 29

3.2 MODELOS PARA O ESTUDO DA MOVIMENTAÇÃO DE CONTAMINANTES NO SOLO 32

3.3 VISUALIZAÇÃO DE IMAGENS NOS MODELOS 44

3.3.1 **Imagens óticas** 44

3.3.2 **Radiação Gama** 47

3.3.3 **Microtomografia de raio-X** 48

4 **MATERIAL E MÉTODOS** 52

4.1 FABRICAÇÃO DO MICROCANAL 53

SUMÁRIO

4.2 MONTAGEM DO APARATO EXPERIMENTAL 59

4.3 EXPERIMENTOS PRELIMINARES COM O MICROCANAL 61

a Experimentos com água e corantes 61

b Experimento com frasco de Mariotte 62

c Determinação da remoção de contaminantes por gravimetria 63

4.4 ENSAIOS COM ÁGUA E COMBUSTÍVEIS 63

4.5 MEDIÇÃO DO VOLUME DO MICROCANAL 64

5 **APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS** 66

5.1 EXPERIMENTOS COM ÁGUA 66

5.2 EXPERIMENTOS COM GASOLINA 75

5.3 EXPERIMENTOS COM BIODIESEL B100 87

5.4 EXPERIMENTOS COM ÓLEO DIESEL S10 92

6 **CONCLUSÕES** 103

7 **RECOMENDAÇÕES** 104

8 **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS** 105

SUMÁRIO

9 **ANEXOS** 115

ANEXO A - ESPECIFICAÇÕES DOS ÓLEOS DIESEL EXISTENTES NO BRASIL 116

ANEXO B - ANÁLISE DA GASOLINA A 117

ANEXO C - ANÁLISE DO BIODIESEL B100 118

Tudo o que recair sobre a Terra recairá sobre os filhos da Terra.

Tatananka Yatanka - Cacique Sioux

1 INTRODUÇÃO

No século XXI, um problema que preocupa sobremaneira os técnicos ambientais e em consequência, a humanidade é o da contaminação do solo, tanto a que ocorre no momento, quanto herança de um passado no qual a legislação inexistia ou, quando existente, era menos rigorosa.

Entre os produtos que contaminam o solo, destacam-se os combustíveis automotivos. A contaminação, na grande maioria das vezes, ocorre em função do vazamento de tanques de armazenamento em postos de serviços, bases de distribuição e outros. Estas ocorrências produzem a já citada contaminação do solo e em decorrência, a das águas subterrâneas (CONAMA, 2000), principalmente em consequência de a NAPL – *Non-Aqueous Phase Liquid* – Fase Líquida Não Aquosa poder migrar pela subsuperfície e ficar aprisionada na forma de gânglios descontínuos (CHOMSURIN, C., *et* C. J. WERTH, 2003).

Os vazamentos de combustíveis apresentam três vertentes ambientais importantes: a poluição do solo no qual se deu o vazamento; a poluição do ar causada pela evaporação desses compostos para a atmosfera e a poluição do aquífero, derivada tanto do escoamento diretamente para o aquífero subterrâneo, quanto do arraste por dissolução do combustível, de alguma forma preso ao solo e levado pela água de chuva, já que 20% a 50% dos compostos da NAPL ficam retidos no solo (PAYATAKES, 1982 apud YOON, 2007).

Como a observação direta do fenômeno no meio subterrâneo é difícil, utilizam-se métodos indiretos de avaliação, como por exemplo, a amostragem feita em pontos onde se presume que possa haver algum indício de contaminação (Werth et al., 2010; CETESB, 2012).

O auxílio dado pelos avanços nas técnicas de visualização melhorou significativamente a observação da movimentação de contaminantes, em níveis

dimensionais cada vez menores, da ordem micrométrica e até mesmo nanométrica, compatíveis com as dimensões dos poros e canais do solo. No entanto, muito ainda existe para ser explicado quanto à retenção dos combustíveis no solo; quanto à liberação dos contaminantes no meio subterrâneo e quanto ao fluxo dos combustíveis pelos canais do solo. No que concerne à retenção de substâncias, por exemplo, falta conhecer o papel das matérias orgânica e inorgânica, principalmente em solos tropicais, visto que nestes a ação do intemperismo é mais pronunciada, o que ocasiona menor quantidade de matéria orgânica. Quanto à liberação de substâncias aprisionadas no solo, necessitar-se-ia compreender melhor as características de dessorção dos contaminantes e a influência da biodegradação na zona vadosa. Por último, falta conhecer como os fluxos se comportam dentro dos canais nanométricos do solo, motivo pelo qual se decidiu estudar tal assunto na presente tese.

Nestes aspectos um modelo físico, como o dispositivo proposto nesta tese, representa alternativa aos processos indiretos de medição e visualização.

Como se verá no decorrer deste trabalho há uma contribuição para o avanço nas condições de experimentação com relação ao atual estado da arte deste tipo de modelo. Em consequência diversas linhas de pesquisa se abriram para em parte suprir as lacunas dos experimentos e em parte avançar em outras frentes de pesquisa, como a modelagem matemática de dispositivos, a consideração de efeitos relacionados à físico-química envolvida nos fenômenos de deslocamento de poluentes no solo e a utilização de outras substâncias que não os combustíveis utilizados nestes experimentos e ainda aditivos ou surfactantes que auxiliem na remoção de contaminantes do solo. Deve-se considerar aqui o aspecto multidisciplinar e multi-institucional de experimentos desta tese e de trabalhos semelhantes, como os citados.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um novo dispositivo para melhor conhecer o fluxo de combustíveis no meio subterrâneo, fundamental à definição de tecnologias para remediação de áreas contaminadas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Construção e montagem de um novo dispositivo que incorpore as características dos poros do solo;

- Verificar a viabilidade da utilização do dispositivo proposto como método simples, rápido e de baixo custo para investigação do fluxo de combustíveis no solo;

- Estudar o comportamento do diesel, da gasolina e do biodiesel no interior de um canal de solo, por meio de experimentos com o dispositivo proposto;

- Orientar procedimentos de ação para a remoção de contaminação ocasionada por derramamento de combustíveis no solo

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MOVIMENTAÇÃO E RETENÇÃO DE CONTAMINANTES NO SOLO

Existem pelo menos dois aspectos muito importantes a serem levados em conta quando se analisa o fluxo de água no solo: um deles se refere à físico-química do fluxo, ou seja, as interações físico-químicas entre cada componente do solo e cada constituinte do fluxo e que, a título de completude, brevemente se apresenta a seguir. O segundo conjunto de variáveis interfere diretamente no comportamento do fluxo, com ações que influenciam a velocidade, o deslocamento, o caminho seguido pelo caudal que se desloca, especialmente por onde se desloca e por onde não se movimenta (PAYATAKES, 1982 apud YOON, 2007).

3.1.1 **Aspectos físico-químicos do fluxo**

No início dos estudos do deslocamento de poluentes em águas subterrâneas, considerava-se que o poluente se movia com a mesma velocidade que a água que o conduzia. Foi Slichter, em 1899, o primeiro a reconhecer que o transporte advectivo puro com a velocidade média de infiltração não conseguia explicar totalmente a migração de solutos (THOMÉ; KNOP, 2004). Esta afirmação mostrou a importância de aspectos anteriormente desprezados por outros pesquisadores, o que conduziu a estudos mais aprofundados e ao aumento do conhecimento sobre o assunto.

Voyutsky (1978) *apud* Thomé; Knop (2004) afirmou que a adsorção era o fenômeno mais importante para compostos orgânicos polares e íons. Rabockai (1979), no entanto, discordou no que se referia à polaridade. Ele constatou que a adsorção por troca iônica era geralmente mais lenta que a molecular (a depender do íon e do pH da solução). A adsorção pode ocorrer em duas camadas: a primeira forma-se por troca iônica e a segunda, por forças de Van der Waals.

Northcott; Jones (2001), por meio de compostos marcados isotopicamente, demonstraram que quantidades significativas de hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (HAPs) eram retidas no solo, por vezes, de forma a fixá-los definitivamente. Os autores registraram, no entanto, que a sorção de compostos orgânicos com baixa polaridade em solos ou em sedimentos que continham teor de carbono orgânico maior que 0,1% era controlada pelas interações com a matéria orgânica, uma vez que nestes casos, a adsorção em minerais do solo era grandemente reduzida pelas fortes interações dipolares entre os minerais e as moléculas de água.

Resultado diferente encontraram Ferreira e Morita (2012) que avaliaram o solo em região do estado de São Paulo, com respeito ao teor de carbono orgânico, que se situou, em alguns casos, no entorno de 0,56%, considerado pelas pesquisadoras como baixo, porém bem acima do valor estabelecido como limite. Ferreira e Morita estudaram a biodegradação de ftalatos, em particular, Bis-2-etilhexilftalato e Di-isodecilftalato, além do álcool isobutílico, no solo.

Os mesmos resultados tinham sido anteriormente obtidos por McCarty et al (1981). Na última década do século XX, Stumm (1992) indagou se colóides, capazes de adsorver poluentes orgânicos, metais pesados e radionuclídeos, contribuiriam para sua migração em água subterrânea, o que viria a facilitar a movimentação e aumentar a velocidade.

3.1.2 **Aspectos físicos do fluxo**

Intuitivamente, se percebe que a velocidade é um fator importante no deslocamento de um fluido em qualquer meio, portanto, não seria diferente no caso de fluxo subterrâneo de água. Neste meio, duas são as forças que devem ser consideradas: a capilaridade e a viscosidade.

a Forças de Capilaridade

O escoamento de fluidos é consequência do gradiente de carga total entre um ponto a montante e outro a jusante. Existem alguns aspectos importantes a serem também levados em conta quando se considera o fluxo na zona vadosa e na zona saturada, que a dependerem do fenômeno que se estuda, passam a ter interesse maior, por exemplo, os potenciais de: pressão, elevação, concentração, temperatura e outros.

O potencial de pressão é dado pelo peso da coluna de fluido e é muito importante quando se trata de movimentação na zona não saturada. O potencial de elevação ao contrário, é muito importante na zona saturada e corresponde ao valor da diferença entre a altura total do nível de água e o potencial de pressão[2]. O potencial de concentração, muito importante para os movimentos devidos à difusão, leva em conta a diferença de concentração de sais ou outras possíveis substâncias, contaminantes ou não, entre dois pontos do fluido, capazes de gerar deslocamentos, especialmente quando de fluidos estáticos ou com velocidades muito baixas. O potencial de temperatura é responsável pela movimentação por diferença de densidade derivada do gradiente de temperatura entre dois pontos do fluido.

Além do mais, quando se trata de caminhamento pelo solo, como no caso de águas subterrâneas, deve ser considerada ainda a existência de poros nesse meio. Nele, o fluxo sofre a interferência dos canais formados por esses poros, nem todos dotados de uma saída, o que os torna canais não condutores, porém capazes de armazenar a água, situação em que outras forças entram em ação com grande importância, como por exemplo, as de capilaridade e as de viscosidade. A este respeito, foi feito um estudo sobre fluxos multifásicos em meio poroso por Cense; Berg (2009), no qual avaliaram a importância relativa destas duas forças, que produzem um aparente paradoxo, com respeito à sua importância e à governança do fluxo.

---

[2] Libardi, P.L. **Água no solo**. ESALQ s.d..

A força de capilaridade surge, como o próprio nome diz, em canais de diâmetros tão pequenos a ponto de fazerem jus ao nome. Quanto menor o diâmetro, maior a atuação da força capilar. Isto permite concluir que a tendência do movimento é na direção dos diâmetros decrescentes, ou seja, o fluido vai do maior para o menor diâmetro do capilar (OLIVEIRA, 2009).

Esta direção de caminhamento explica porque é difícil o retorno do fluido, movimento que se dá do diâmetro menor para o maior, contrário à ação da força capilar, razão pela qual o fluido tende a fixar-se no canal. Apenas para dar uma visão do fenômeno físico que ocorre nessa situação, é o mesmo que acontece ao se esvaziar uma pipeta sem ação externa complementar ou esvaziar um capilar de coleta de amostra de sangue sem aplicação de estímulo externo.

Esses capilares, na existência de fluxo, geram os chamados meniscos, que são resultado da aderência do fluido às paredes do material pelo qual circula.

A Figura 1 é uma ilustração do que ocorre no solo, desde a superfície, quando um fluxo de água penetra pelos poros e desce até o aquífero subterrâneo. O escoamento é de cima para baixo e da esquerda para a direita. A água da chuva que atinge a superfície do solo e penetra na vertical, chamada água gravitacional, inunda os poros situados em cota inferior até atingir o lençol freático. Desta superfície para baixo, todos os poros são considerados cheios de água e constituem o que são chamados solos saturados (DA COSTA, 2001).

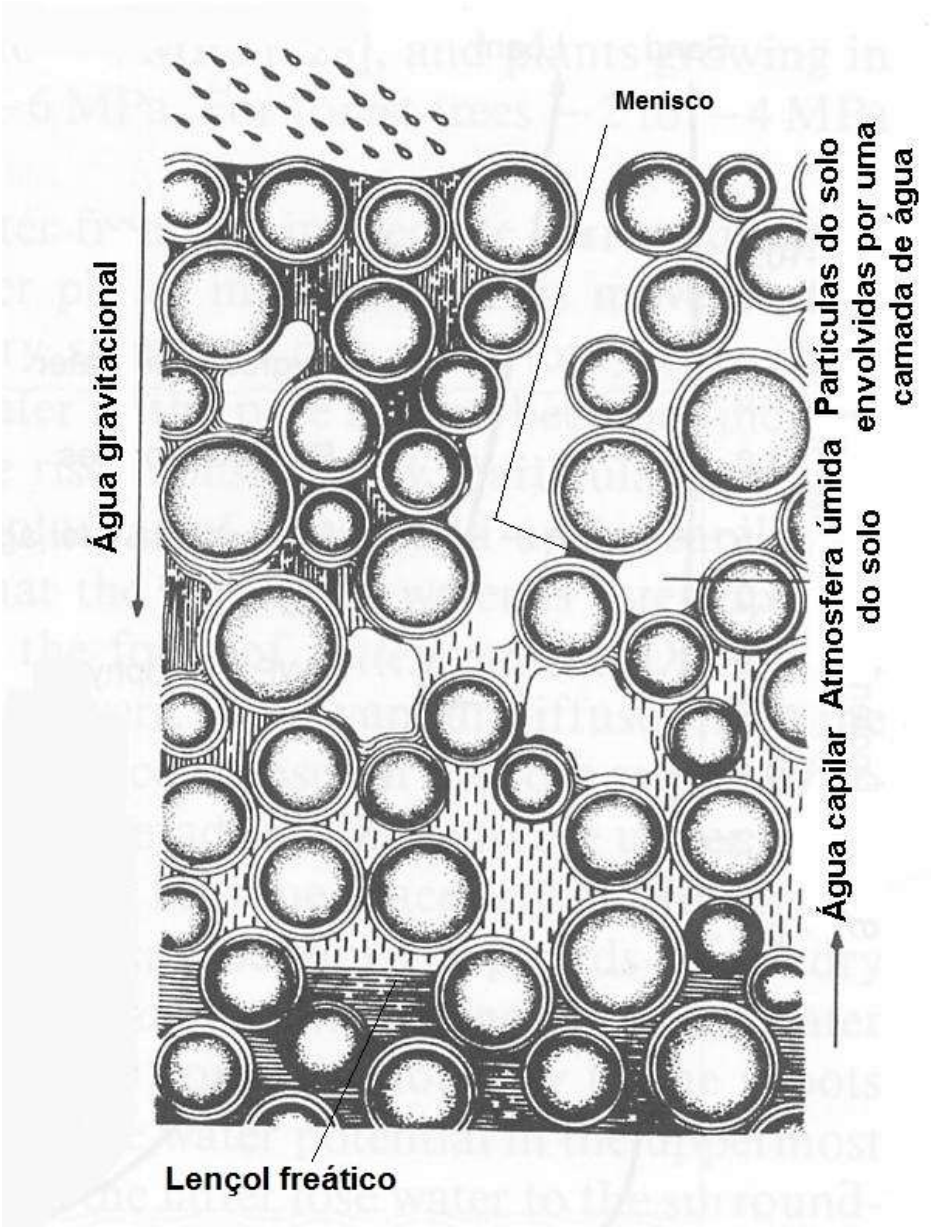

Figura 1 - Corte vertical do solo no qual se vê o solo saturado à esquerda e à direita o não saturado. O escoamento é de água da chuva, de cima para baixo, da esquerda para a direita Adaptado de LARCHER fig. 4.6 pág 225, apud DA COSTA, 2001.

O lado direito da Figura 1 não apresenta, na parte superior, quantidade apreciável de água nos poros, mas as partículas de solo aparecem envoltas por um filme de água e entre essas partículas existe um espaço, preenchido com vapor de água. Mais abaixo, observa-se uma região com fundo tracejado, que representa a franja capilar, espaço que separa a zona saturada do aquífero da zona não saturada de solo seco.

Por último, a se notar na Figura 1, que existem meniscos na zona não saturada, à direita da figura, em formato de garganta, reproduzida e ampliada na Figura 2.

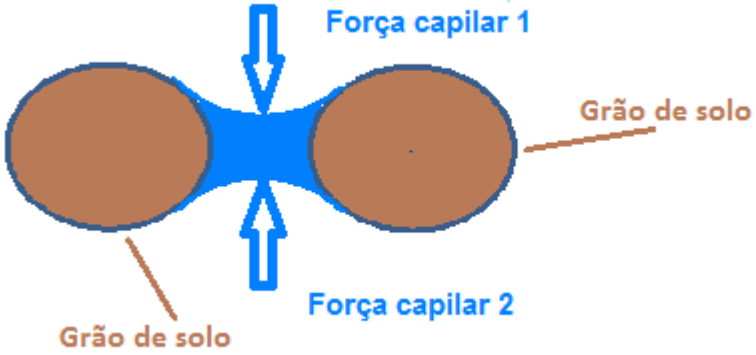

Figura 2 - Forças capilares formadas na garganta entre dois grãos de solo. Em azul, o fluido, que forma um menisco; em marrom, os grãos de solo.

Por que se forma este tipo de estrutura sólido-líquido na zona não saturada do solo? A resposta é dada pela análise da ação da força capilar que surge no líquido aprisionado entre dois grãos de solo. Devido à diminuição da distância entre eles, resulta a formação de uma estrutura semelhante a um capilar entre os grãos e uma força a ela associada, cujo sentido aponta para a diminuição do diâmetro. Igualmente, do outro lado, surge uma força semelhante, mas com sentido contrário à anterior. Esta oposição de sentido das forças resulta na estabilização do fluido, dai a citada dificuldade em removê-lo.

Yoon (2007) propôs a situação mostrada na Figura 3, na qual se pode ver a formação de *blobs* – fluido em quantidade suficiente para gerar uma ‘gota’ dentro de poros do solo, comparativamente à Figura 2, onde está representada a garganta, que irá interagir com os possíveis contaminantes presentes nos poros do solo.

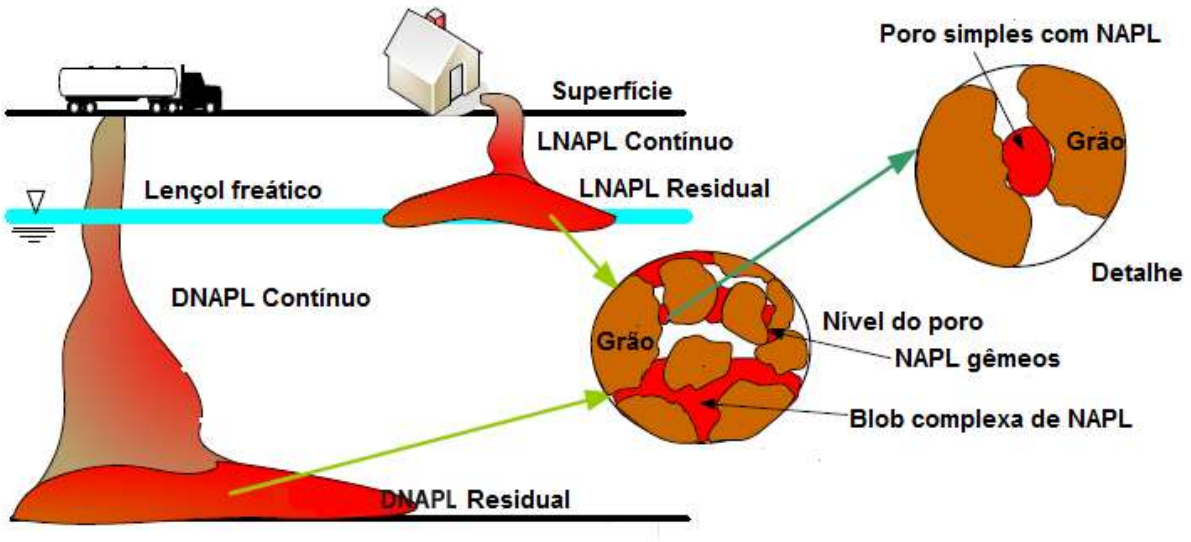

Figura 3 - Formação de *blobs* de contaminantes nos poros (adaptado de YOON, 2007).

Quando a água de chuva penetra no solo, em direção ao lençol freático e se incorpora ao aquífero, parte fica presa aos poros mais finos por capilaridade ou ainda na forma de vapor nos vazios. Nos solos salinos, pode ficar presa aos íons (DA COSTA, 2001). No potencial hídrico do solo, a capilaridade é a componente mais importante para a retenção da água e dessa mesma forma, age também no aprisionamento dos contaminantes por ela carreados. Larcher (1995) apud Da Costa (2001) propôs a utilização da fórmula (1) para o cálculo da força de capilaridade. Esta equação, que é conhecida como a de Laplace da capilaridade (LIBARDI, 2005) é aplicada para a água. Quando a superfície na qual a tensão superficial se desenvolve é esférica, chamada de sinclástica, usa-se o raio do capilar e não seu diâmetro:

$$\Psi_{cap} = -\frac{4\sigma}{d} \qquad (1)$$

Adaptado de (DA COSTA, 2001)

na qual:

σ é a tensão superficial [$F.L^{-1}$]

d é o diâmetro do poro [L]

ψ_{cap} é a componente força capilar do potencial mátrico, ou capilar do solo, com a qual a água capilar é retida por forças superficiais produzidas pelo fluido [$F.L^{-2}$].

b Forças Viscosas

Outra componente do equilíbrio de forças no escoamento de um fluido é a força viscosa, que tem sentido contrário ao da capilaridade. Quanto maior a intensidade das forças viscosas, quando comparadas às de capilaridade, maior a mobilidade do fluido, ou seja, quanto menor a força viscosa, mais fácil é para as forças capilares exercerem sua ação (CENSE; BERG, 2009).

Para facilitar o estudo destas forças, foi criado um número adimensional, denominado Número de Capilaridade (NC_a), que é definido como a razão entre a intensidade das forças viscosas e a intensidade das forças de capilaridade, como apresentado a seguir (OLBRICHT e KUNG, 1992):

NC_a= (forças viscosas) / (forças de capilaridade)

$$NC_a = vD.\mu/\sigma \qquad (2)$$

Na qual:

vD é a velocidade de Darcy do fluxo que se desloca [LT^{-1}],

μ é a viscosidade dinâmica do fluido [$FL^{-2}T$] e

σ é a tensão interfacial entre o fluido deslocador e o deslocado [FL^{-1}]

(OLBRICHT; KUNG, 1992)

O número de capilaridade é principalmente utilizado para estudos de fluxos devido à capilaridade, quando NC_a é maior que a unidade, há predomínio das forças viscosas, responsáveis pela mobilidade ou deslocamento do fluido. Em caso contrário, há predomínio das forças de capilaridade, responsáveis pela retenção do fluido nos canais capilares (JEONG et al, 2000). Portanto, sob este aspecto, a remoção hidráulica de um contaminante presente no solo é uma questão de se conseguir fazer com que as forças viscosas sobrepujem as de capilaridade. Para que isto ocorra, de acordo com a fórmula do número de capilaridade, deve-se aumentar a viscosidade ou a velocidade do fluido. Ou alternativamente, diminuir a tensão superficial do fluido aprisionado, por exemplo, pelo uso de surfactantes. Aqui reside o aparente paradoxo a que se referem Cense; Berg (2009).

No entanto, no caso do uso de surfactantes, a fórmula leva em conta a existência de dois fluidos e a interação entre eles, que altera a tensão superficial, que passa a ser designada por tensão interfacial entre os dois fluidos, geralmente indicada pela sigla em inglês *IFT:*

$$NC_a = vD.\mu/(\sigma\cos\theta) \qquad (3)$$

Na qual:

vD é a velocidade de Darcy do fluido deslocador $[L.T^{-1}]$,
μ é a viscosidade dinâmica do fluido $[F.L^{-2}.T]$,
σ é a tensão interfacial entre o fluido deslocador e o deslocado $[F.L^{-1}]$ e
θ é o ângulo de contato da solução de surfactante com o sólido.

A presença do ângulo θ, função das forças de adesão e de coesão, na fórmula (3) revela a existência da chamada “molhabilidade”, ao mesmo tempo em que permite a quantificação da sua influência, propriedade esta esquematizada na Figura 4:

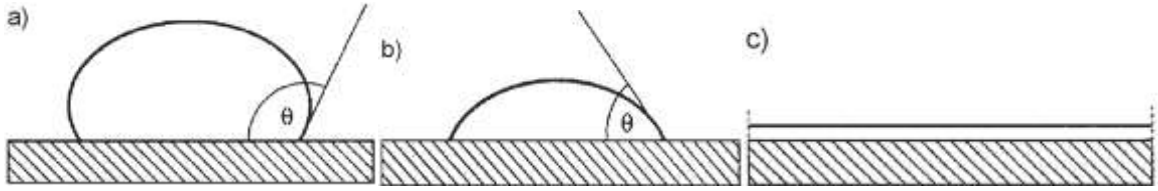

Figura 4 - Representação do ângulo de contato θ (a) maior do que 90º, (b) menor do que 90º e (c) espalhamento total, adaptado de M. N. Rahaman apud A. P. Luz et al., 1995.

Com respeito ao ângulo θ, quando maior que 90º (Figura 4a), caracteriza o fluido que não molha a superfície de contato; quando menor (Figura 4b), ocorre o contrário. Em 4c, o ângulo é 0º e identifica um fluido com molhabilidade perfeita em relação ao material de contato. Quanto maior o ângulo θ, tanto menor o denominador da equação (3) e maior o valor do NC_a, indicativo do aumento da participação das forças viscosas e consequentemente facilidade maior de movimentação do fluido aprisionado nos poros.

Jeong (2000), com respeito a esta propriedade, referiu-se ao fato de que surfactantes aumentavam a eficiência de remoção de DNAPL- *Dense Non-Aqueous Phase Liquid* – Fase Líquida Densa Não Aquosa, tanto pela solubilização micelar quanto pelo aumento da mobilização pela diminuição da *IFT* (tensão interfacial) entre a fase aquosa e o contaminante. Afirmou ainda que a mobilização é mais importante que a solubilização, considerada a massa de contaminante removida.

Pennell et al.(1996) afirmaram que solventes orgânicos e outros subprodutos de petróleo frequentemente adentram a subsuperfície como fase orgânica separada ou NAPL e migram, mas que uma parcela do total é aprisionada nos poros do solo como glóbulos ou gânglios, devido a forças capilares, que em condições normais de regime de fluxo, permanecem imobilizados e frequentemente representam fonte secundária de contaminação de longo prazo. Pelas razões citadas, o sistema de "*pump and treat*" é uma tecnologia ineficiente e de alto custo quando usada em solo ou aquífero contaminado por NAPL (WEST; HARWELL, 1992, PENNELL et al., 1996). Para sobrepujar estas limitações, utilizam-se surfactantes, o que vem a mostrar a importância da molhabilidade, da mobilidade e da capilaridade, aqui

ressaltadas. Com respeito à afirmação de West; Harwell, (1992) e de Pennell et al.,(1996) deve-se ressaltar que, de acordo com procedimentos do órgão ambiental do estado de São Paulo (CETESB, 2012) a remoção de fase líquida não aquosa na zona saturada, necessita ser feita de imediato e neste caso, o meio mais eficiente é "*pump and treat*", que deve ser seguido por outro método para remoção da contaminação residual.[3]

3.2 MODELOS PARA O ESTUDO DA MOVIMENTAÇÃO DE CONTAMINANTES NO SOLO

A partir de Henry Darcy (1803-1858), que se valeu do uso de canais tubulares fabricados para determinação de parâmetros para escoamento de fluidos (Figura 5), com resultados publicados em 1856, muito se tem feito para reproduzir as condições de campo em laboratório, com a finalidade de predizer o comportamento real de fluidos. No campo, as dificuldades para realização destes estudos são muito maiores, o que levou Werth et al. (2010) a afirmarem que a investigação de processos hidrogeológicos de contaminantes frequentemente se baseia em medidas diretas de alguns poucos pontos ou nas medidas indiretas de parâmetros do sistema, dado que o que ocorre nos meios porosos não é tipicamente passível de observação direta.

Alguns modelos utilizados são clássicos, como por exemplo, os de colunas de solo, sintético ou não, como o do esquema apresentado na Figura 6, que visam inferir sobre o fluxo, a partir de medições indiretas.

---

[3] Opinião compartilhada, emitida pelo membro da banca examinadora Dr. Elton Gloeden, durante a defesa da tese.

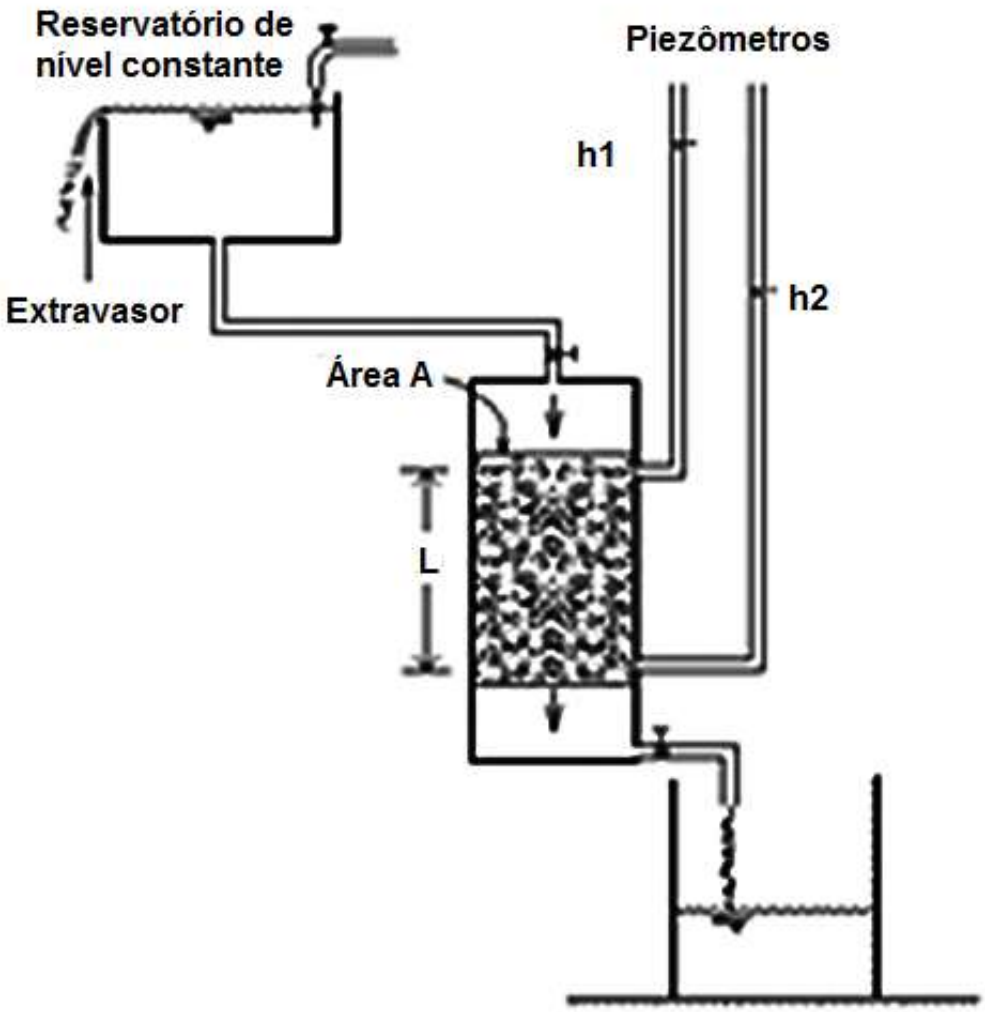

Figura 5 – Exemplo de esquema do ensaio em coluna feito por Darcy (CIV, s.d.).

A seguir apresentam-se modelos físicos com o intuito de mostrar sua evolução a partir do modelo de Darcy. A evolução se deu na direção da simplificação dos modelos, pelo isolamento de variáveis que pudessem influir no fenômeno, para produzir melhor entendimento. Alcançado este objetivo, os modelos começam novamente a incorporar diversas variáveis e voltam então a se tornar mais complicados fisicamente, incluído aqui, o modelo utilizado nesta tese.

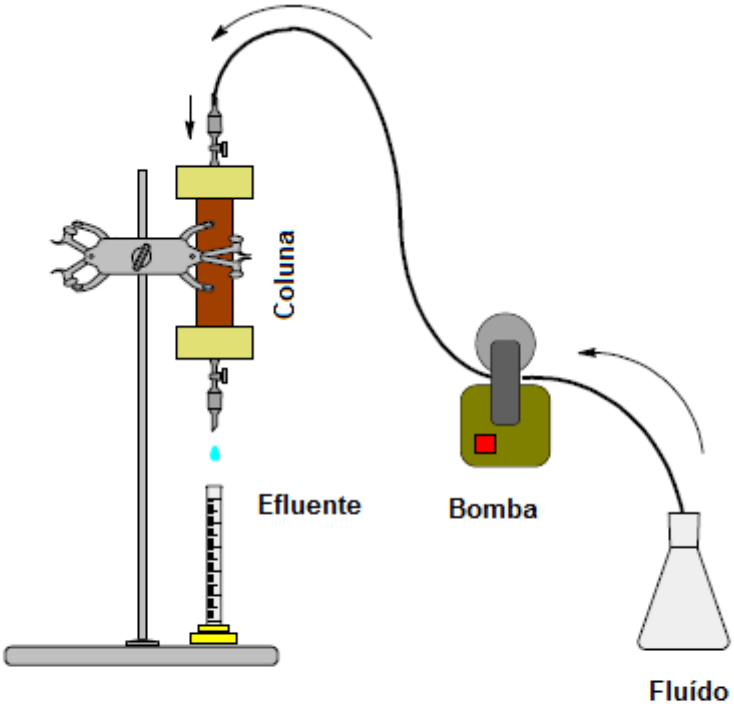

Figura 6 - Esquema de ensaio em coluna (Adaptado de: Franco; Jardim, 2011).

Este modelo é praticamente o de Darcy com a utilização de técnicas e dispositivos atuais.

Van der Waarden et al. (1971) utilizaram um dispositivo em 1969, semelhante ao de Darcy, para simular o comportamento de hidrocarbonetos no caso de um vazamento de gasolina; gasóleo; gasóleo isento de aromáticos e querosene no solo. O modelo media 1,00 m, sendo 0,80 m preenchidos com partículas de vidro. De interessante a se ressaltar é o fato de os pesquisadores terem conseguido registrar em seu modelo a existência de uma zona de capilaridade observável, a franja capilar.

Um dos primeiros modelos representativos do solo foi o de Ball (1981), que construiu dois deles, sendo um com diâmetro constante e com a tortuosidade que ele julgou apropriada aos canais do solo, e outro, reto, mas com três diâmetros distintos, em diversos pequenos trechos sucessivos, montados em sequência aleatória. Para definir as dimensões, ele utilizou os dados de permeabilidade gasosa, de

difusibilidade e de vazão de água. Julgava o pesquisador que a semelhança destas três grandezas implicava boa representatividade dos fenômenos que ocorriam no solo. Esta parece ter sido a primeira tentativa de reproduzir em laboratório um modelo mais próximo do real, ou pelo menos mais representativo, embora ainda sem utilizar diretamente amostras do próprio solo. Esta forma de modelagem apresenta sempre o inconveniente de alterar características de campo originais daquilo que se deseja estudar. A partir deste estudo, os modelos foram se tornando mais realísticos, como os de Chen et al. (1996), que investigaram estruturas de poros, em dimensões que procuraram aproximar das reais, mas ainda com a utilização de colunas transparentes com enchimento de esferas de vidro. Rashid et al. (1996) utilizaram o mesmo tipo de modelo e fluido com partículas fluorescentes para identificação.

Com a intenção de desenvolver estudos sobre dissolução de gasolina em longo prazo, como resultado de contaminação residual do solo, Zalidis et al. (1991) construíram um aparato em vidro, que tinha como vantagem permitir a observação do que ocorria dentro de uma coluna preenchida com solo real. Embora todos os estudos anteriores concordassem que os componentes lixiviassem de acordo com seus coeficientes de partição, uma conclusão dos estudos destes pesquisadores foi de que as condições estabelecidas nos experimentos em laboratório nem sempre reproduziam exatamente o que ocorria em escala real no campo.

O modelo seguinte, ainda de coluna com enchimento de vidro, foi o de Montemagno e Gray, (1995). O DNAPL aparece em vermelho na Figura 7.

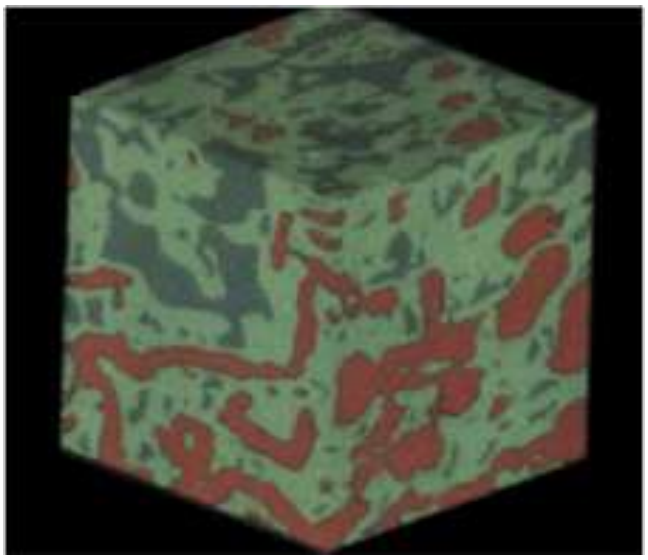

Figura 7 - Coluna com enchimento de vidro, modificado de (WERTH et al, 2010). Observa-se em vermelho o DNAPL e em cinza os canalículos do solo.

Esse modelo em forma de um cubo é razoavelmente representativo no que concerne à tortuosidade do canal, mas não quanto à forma e tamanho dos canais.

O modelo, mostrado na Figura 8, foi proposto por McDonald et al. (2000). As dimensões dos canais são da ordem de micrômetros, mas suas geometrias não reproduzem os canais do solo.

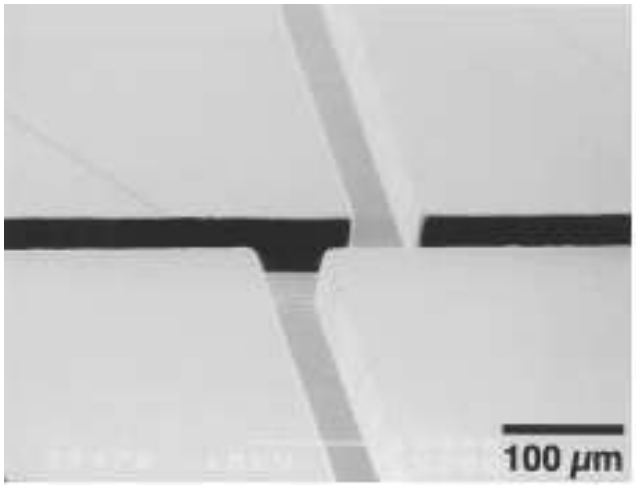

Figura 8 - Microcanal utilizado por McDonald et al. (2000), a dimensão dos canalículos é representativa do solo, mas sua forma não.

Lanning; Ford (2002), com o objetivo de pesquisar a dispersão de bactérias na subsuperfície do solo para obter melhores condições de remediação, construíram modelos em vidro, de dimensões aproximadas de 4,5 cm por 1,75 cm, nos quais foram gravados canais interconectados por meio de corrosão ácida. A placa plana gravada (Figura 9) foi coberta por outra, sem gravação, colada a ela, com o que se formaram canais de dimensões entre 60 μm e 80 μm de profundidade por 340 μm a 375 μm de largura, com partículas da ordem de 875 μm, que produziam porosidade da ordem de 40% a 45%.

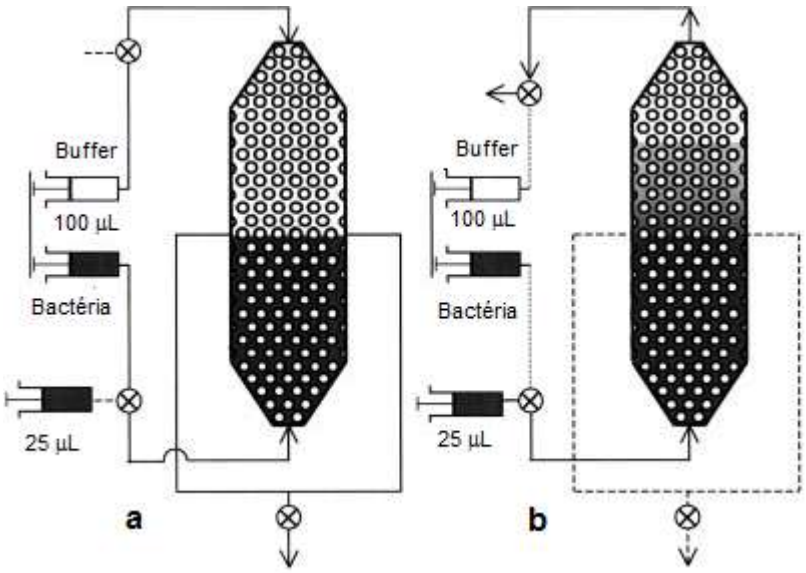

Figura 9 - Dispositivo construído por Lanning e Ford (2002) para pesquisa de mobilidade de micro-organismos no solo – no início do processo (a) e ao final (b).

Chen et al. (2002) avançaram um pouco mais na técnica de micromodelos ao alterá-los, por meio da aplicação de aminosilano, para produzir heterogeneidades químicas microscópicas. O trabalho de Chen et al. (2002) não foi o primeiro com este tipo de abordagem; Richmond (1974) havia feito estudos com a utilização de cargas elétricas em placas paralelas para verificar o comportamento de colóides. Eles tiveram o mérito de estudar as interações entre colóides e superfícies quimicamente heterogêneas. Seus modelos, no entanto, apesar do avanço introduzido mantinham um padrão homogêneo quanto à forma, como se verifica na Figura 10.

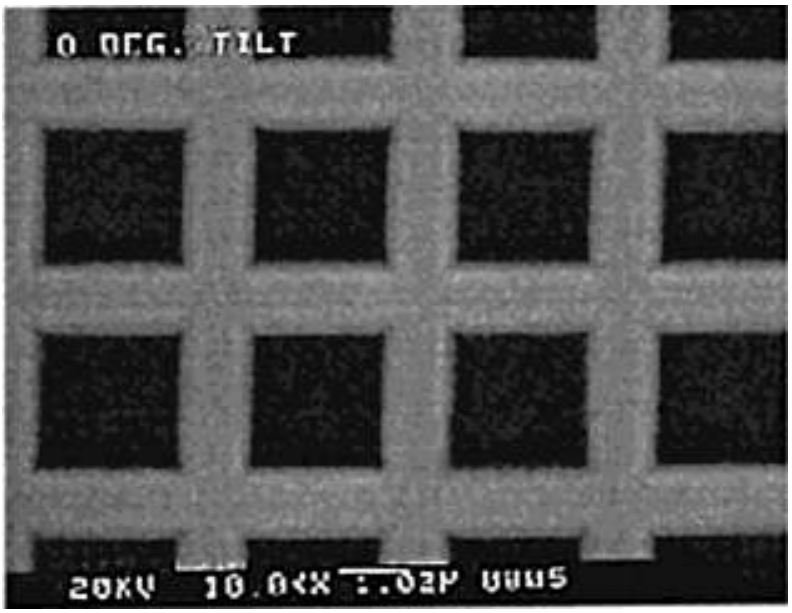

Figura 10 - Modelo de canais de solo de Chen et al. (2002) no qual foram introduzidas heterogeneidades químicas e mantida geometria uniforme com quadrados de 2 μm espaçados por 1 μm.

Os exemplos a seguir são de Chomsurin; Werth (2003) e apresentam dois modelos de formas geométricas bem definidas e regulares. O da Figura 11 é formado por círculos iguais, separados por espaços iguais, ambos utilizados repetidamente em toda a extensão do modelo, em uma regularidade não encontrada na natureza.

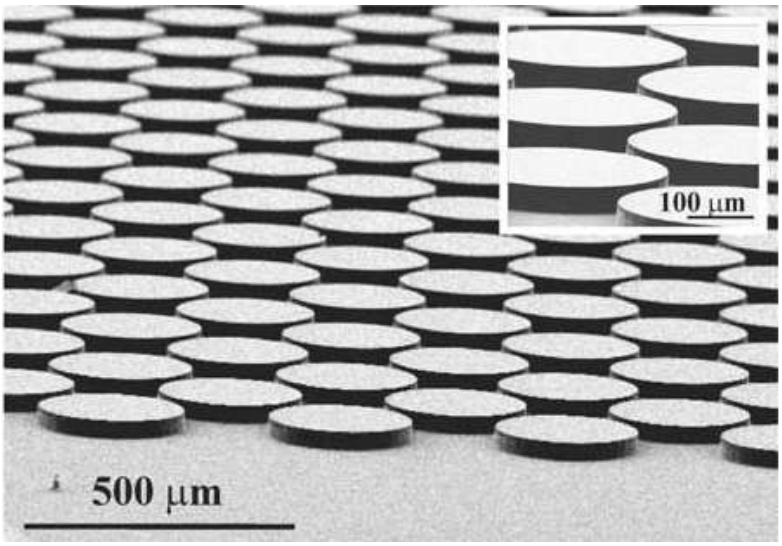

Figura 11 – Modelo de canais utilizado por Chomsurin e Werth (2003). O fluxo se dá no plano horizontal, que é o plano da figura, pelos canais formados pelos espaços entre os discos.

O modelo da Figura 12, também de Chomsurin e Werth (2003), apresenta uma evolução em relação ao da Figura 11, ao ter a forma geométrica alterada, de círculo para um formato ainda arredondado, mas com reentrâncias, com a inclusão de elementos com formas diferentes e alguns outros com tamanhos diferentes, mas, ainda assim dentro do mesmo padrão. No detalhe, é possível observar que o contorno dos elementos já não é perfeitamente circular.

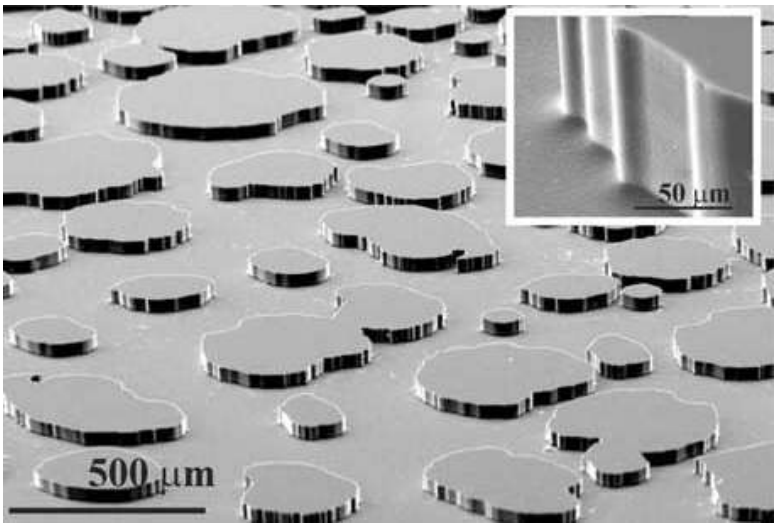

Figura 12 - Modelo adaptado de CHOMSURIN; WERTH (2003), semelhante ao anterior dos mesmos pesquisadores, mas com formas que tentam fugir da simetria absoluta vista na Figura 11.

Outros formatos de modelo foram utilizados por pesquisadores em diferentes campos de estudo, como por Jeong e Yavuz (2003), para avaliar a remoção de tricloroetileno (TCE) em meio poroso, no qual foi dada importância à construção das esferas de vidro, como na Figura 13:

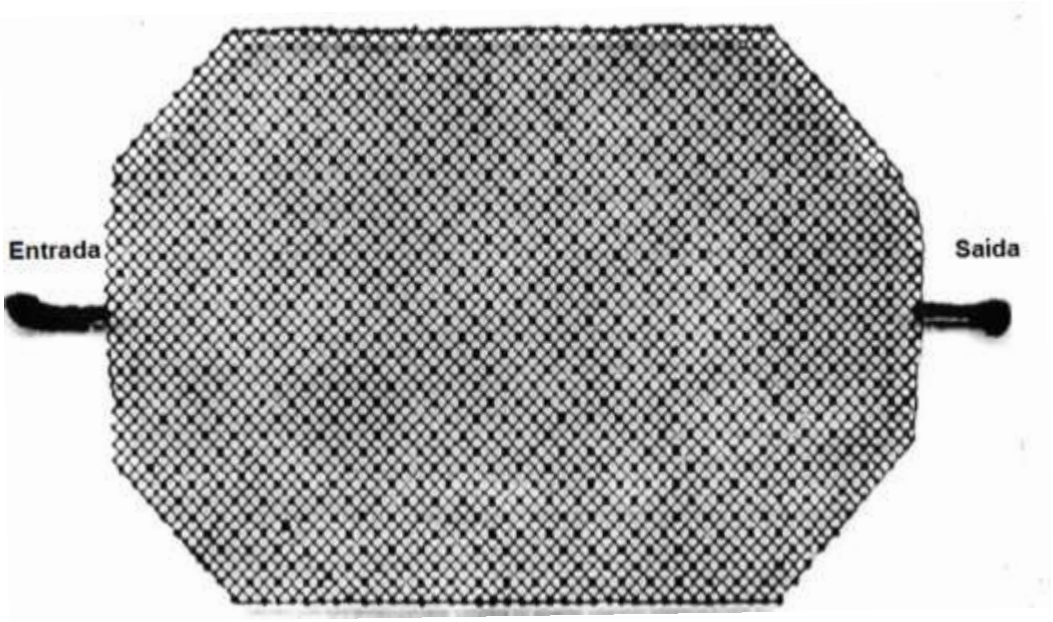

Figura 13 - Modelo homogêneo de canais, de vidro utilizado por Jeong e Yavuz (2003) com dimensões de 6,4 cm X 4,0 cm.

O enfoque dado aos estudos com este modelo era dirigido aos resultados produzidos pelos obstáculos ao fluxo, enquanto que no modelo dos mesmos autores na figura a seguir foi o da pesquisa de DNAPL retido nos canais.

Novamente como citado, Jeong e Yavuz (2000) empregaram o microcanal, conforme a Figura 14, na avaliação de fatores que afetavam a remoção de NAPL com espuma de surfactante, com um modelo semelhante ao da Figura 13, com a diferença de que o foco neste caso era nos canais, que podem ser vistos como a parte cinza na ampliação e detalhamento do microcanal cujo formato esquemático é apresentado como reticulado, de onde foi feita a ampliação.

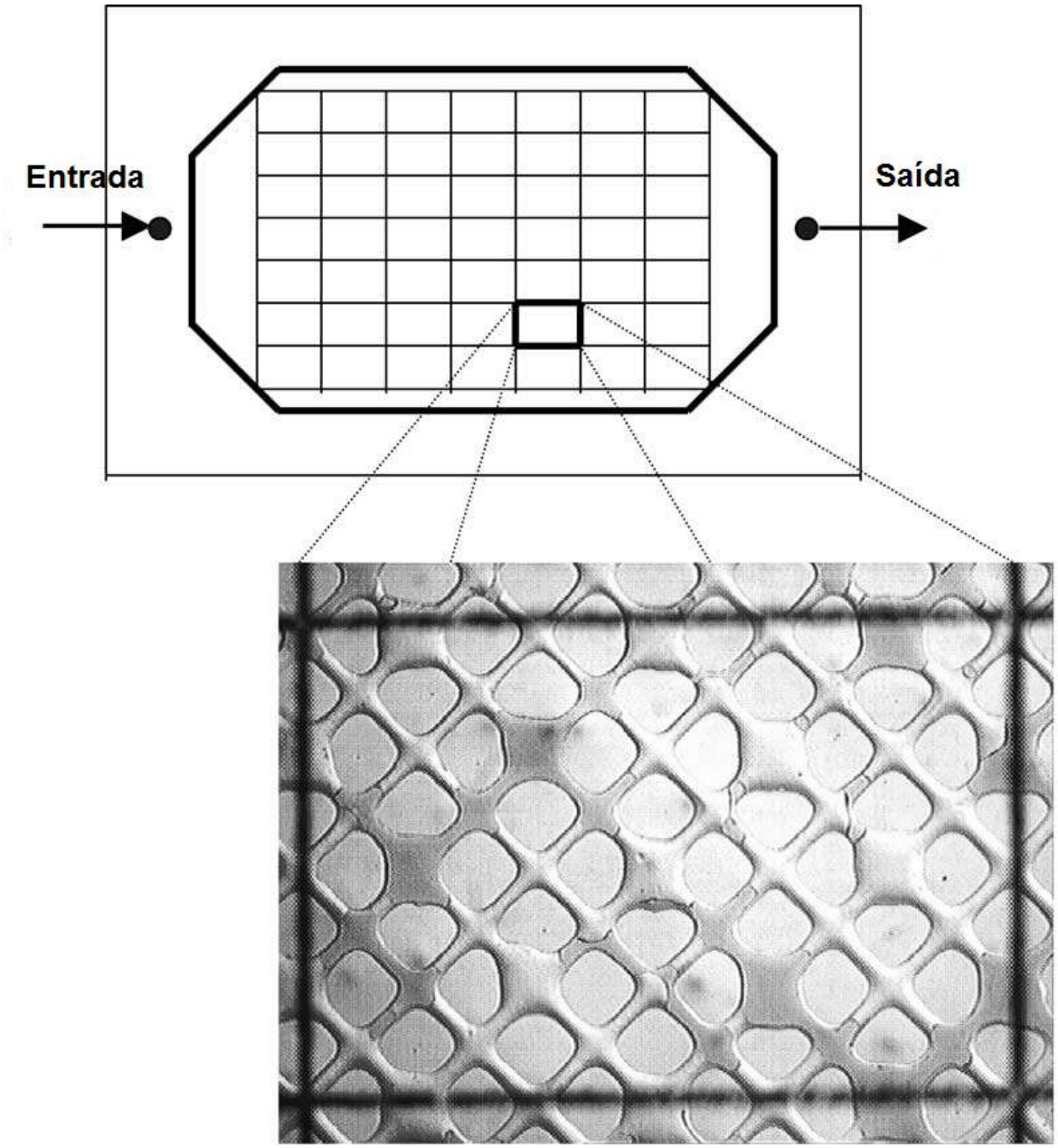

Figura 14 – Micromodelo de Jeong e Yavuz (2000) utilizado para medir o aprisionamento de TCE nos canalículos entre os nós, este modelo media 5,9 cm X 4,2 cm.

Sirivithayapakorn; Keller (2003) desenvolveram pesquisa em transporte de colóides em meios porosos saturados, com o auxílio de micromodelos que representavam um passo adiante, com respeito ao formato da representação dos ‘grãos’ de solo e da torutosidade dos canalículos formados por esses ‘grãos’. Esses modelos apresentavam variações de tamanho, mas com formas regulares formadas por trechos de círculos, o que não representa a geometria real dos poros e canais do

solo na natureza, embora se aproximem mais que outros modelos fabricados por pesquisadores em épocas anteriores.

A Figura 15 corresponde a uma imagem do micromodelo utilizado por estes pesquisadores, obtida em microscópio eletrônico de varredura. A figura registra o padrão repetitivo do *wafer* de silício apresentado sem a cobertura de vidro. Os autores qualificam a configuração do espaço dos poros como realística, tanto quanto a representação das dimensões dos espaços dos poros de ordem micrométrica, esta sim representada como na natureza.

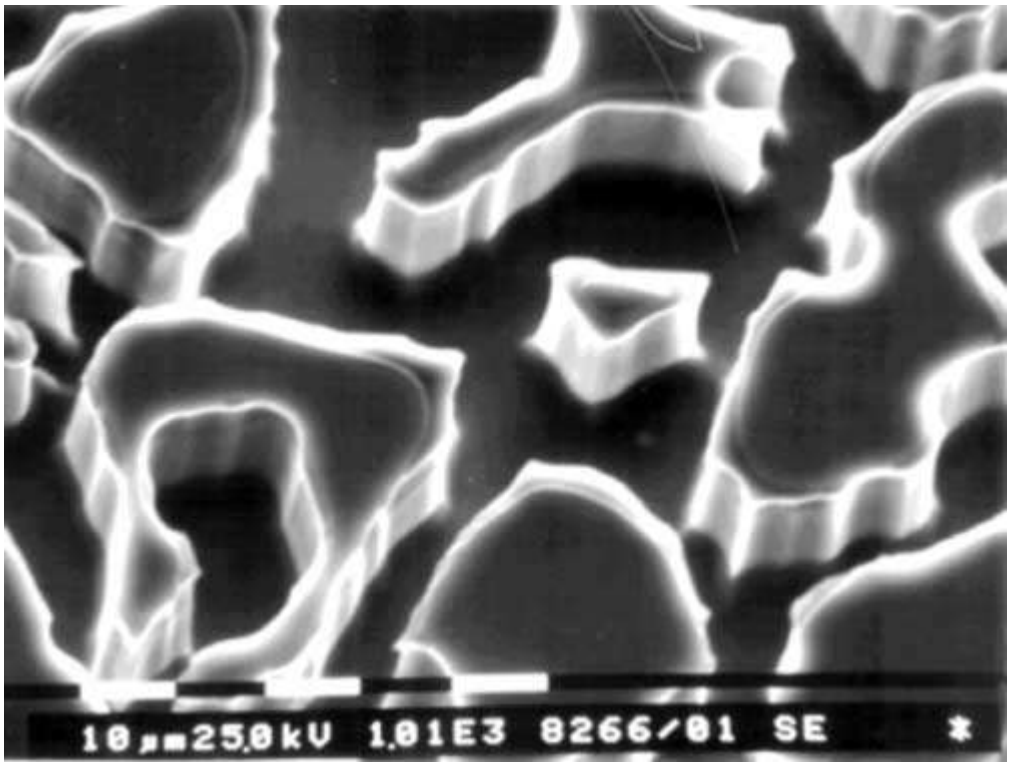

Figura 15 - Foto do microcanal de Sirivithayapakorn e Keller (2003) em microscópio eletrônico de varredura.

O próximo avanço verificado foi o do aumento da complexidade do circuito representado pelo canal, como se pode verificar na Figura 16. Joekar-Niasar et al. (2007) utilizaram-no para mostrar a formação de poros e canais isolados por ação do fluido que se desloca de um reservatório, que poderia ser um vazamento de alguma substância armazenada, para outro reservatório, representando um aquífero

subterrâneo, por exemplo. É útil para explicar a formação desses poros, mas não leva em conta a geometria real de um canal nas zonas saturadas e não saturadas do solo.

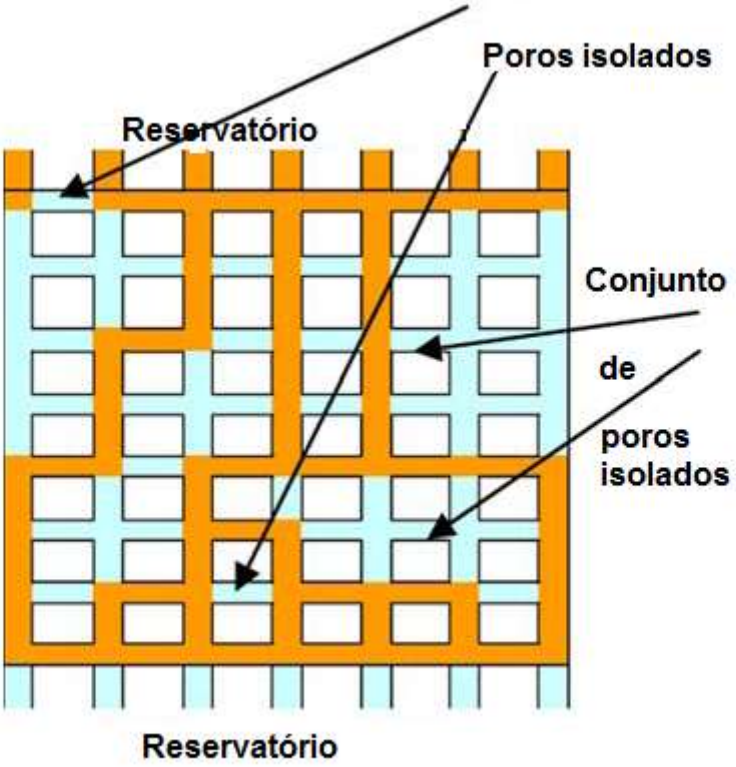

Figura 16 - Modelo utilizado por Joekar Niasar et al. para explicar a formação de poros isolados. Modificado de Joekar-Niasar et al. (2007).

Com a apresentação destes modelos fica evidenciado o histórico da evolução dos mesmos ao longo do tempo, ordenado às vezes pelo avanço da tecnologia empregada na pesquisa e por vezes pela cronologia dos estudos. É importante observar que este direcionamento foi utilizado para situar o estado da arte e localizar no campo da pesquisa a lacuna onde poderia se situar o novo modelo proposto nesta tese para o estudo dos fenômenos relacionados ao fluxo de contaminantes no subsolo, causado por derramamento de combustíveis.

3.3 VISUALIZAÇÃO DE IMAGENS NOS MODELOS

Como os processos de fluxo de contaminantes são pouco susceptíveis à observação direta, métodos indiretos de medição são frequentemente utilizados para inferir quais são os fenômenos que ocorrem em diferentes escalas, locais e instantes. Para sobrepujar tal limitação, métodos não invasivos para obtenção de imagens têm sido utilizados de modo crescente em pesquisa, notadamente na área de hidrogeologia de contaminantes (MEINHART et al., 1999, WERTH et al., 2010).

Os métodos mais utilizados são: imagens óticas com UV (luz ultravioleta) ou luz visível; radiação gama de dupla energia; microtomografia de raios-X e ressonância magnética, mais conhecida por sua sigla em inglês *MRI*. Eles permitem a análise de variáveis de sistemas e de processos complexos, dentre os quais a caracterização de meios porosos; a distribuição de fluidos multifásicos; os fluxos de fluidos; o transporte e a mistura de solutos; a medição de velocidades, o fluxo e a deposição de colóides e por fim, as reações desses contaminantes (LI et al., 2005, WERTH et al., 2010).

3.3.1 **Imagens Óticas**[4]

O registro de fluxos em meios porosos por intermédio de imagens óticas permite o estudo de fluxos e deslocamentos reativos. Os modos mais comuns são os que utilizam luz visível ou fluorescente.

Traçadores fluorescentes emitem luz em espectro específico quando excitados por radiação UV ou mesmo por luz visível em comprimentos de onda menores. Muitos

---

[4] Optou-se aqui por utilizar a palavra *ótica*, em lugar de *óptica*, conforme sinonímia constante do Houais Dicionário da Língua Portuguesa, disponível eletronicamente na Intranet da CETESB.

pigmentos fluorescentes são sensíveis às características do meio, o que permite mapear os processos que nele ocorrem.

Quando o fenômeno a analisar, apresentar efeitos ou características dimensionalmente similares as dos poros, pode haver a necessidade do uso de microscópios ou lupas, por vezes em combinação com câmeras de vídeo ou de fotografia, classificadas como CCD (*Charge Coupled Device*).

A microscopia que utiliza técnica de luz visível inclui as de campo brilhante, as de contraste de fase e as de contraste de interferência diferencial refletida (microscopia Nomarski).

A primeira delas exige amostras que transmitam luz em conjunto com fluidos ou fluxos e estrutura de poros que absorvam radiação em diferentes comprimentos de onda ou em diferentes intensidades. A segunda é também usada com amostras que transmitam a luz e o contraste é obtido quando os componentes da amostra causam mudança de fase na luz que atravessa a amostra. A terceira pode ser usada tanto com amostras opacas como transparentes; utiliza dois feixes de luz polarizada sobre a amostra, que a ilumina por dois caminhos de comprimentos ligeiramente diferentes, a luz refletida ou transmitida pelos dois feixes é combinada e a interferência entre elas determina feições com diferentes densidades óticas (WERTH et al., 2010).

Por meio de praticamente os mesmos recursos, quais sejam: uma câmera monocromática, laser de 40mW e 488 nm e objetiva de 10X, Kim et al.(2002) não só analisaram imagens, como a partir delas calcularam velocidades, propuseram um modelo numérico para o fluxo e compararam os resultados experimentais com os do modelo.

Na microscopia de fluorescência, o objeto é tratado com reagentes especiais, que podem ser corantes fluorescentes, que são capazes de absorver luz em um tempo extremamente curto, usualmente bilionésimos de segundo e então emiti-la novamente. Esta luz reemitida apresenta um leve desvio para o vermelho. Se, por

exemplo, luz azul é absorvida, luz verde será emitida imediatamente em seguida. O verde muda para o amarelo, o amarelo para o vermelho alaranjado e a UV invisível para luz visível. Este desvio é chamado de desvio de Stokes (1819 – 1903), seu descobridor. Na fluorescência, o comprimento de onda da luz emitida é de 20 nm a 50 nm mais longa que a luz de excitação absorvida. Moléculas fluorescentes absorvem luz em um comprimento de onda específico, na dependência de sua estrutura fluorescente não só interna, mas por vezes também da de seus arredores. Além disso, nem todo fóton é absorvido, mas apenas uma parte de sua luz irradiada. Os fótons absorvidos também não são emitidos integralmente. Marcadores fluorescentes apresentam em geral, um *quantum yield*, que vem a ser a relação entre os fótons emitidos e os absorvidos, indicativo da qualidade técnica (KAPITZA, 1997).

Este efeito é muito útil na microscopia. Uma amostra marcada desta forma é iluminada com luz pura, filtrada, de cor azul e vista com auxílio de um filtro opaco à luz azul, mas que em contrapartida, transmite ondas longas verde, amarela e vermelha. Deste modo, uma imagem marcada com moléculas fluorescentes aparecerá verde contra um fundo negro (KAPITZA, 1997).

Técnicas de Microscópio de luz fluorescente incluem a microscopia de luz fluorescente padrão, ou comum e também a microscopia confocal por varredura (*scan)* de laser. A primeira requer uma fonte de luz de xenônio ou mercúrio e as amostras podem ser tanto transparentes como opacas. A luz incidente atinge uma molécula fluorescente, excita-a a um estado de energia mais alto e causa uma emissão em comprimento de onda mais longo. O princípio básico da microscopia confocal é o mesmo, exceto que um laser é usado para excitar seletivamente um plano estreito de luz. Imagens de múltiplos planos podem ser combinadas para formar uma imagem tridimensional (WERTH et al., 2010).

Ainda se faz necessário, um método quantitativo para se trabalhar com a fluorescência, para a qual se tem tentado fazer calibração de intensidade, a fim de permitir quantificar energia e assim conhecer aspectos numéricos de fluxos, a partir da análise de imagens de microscópio (WERTH et al., 2010).

3.3.2 **Radiação Gama**

Raios gama são fótons eletromagnéticos com a velocidade da luz, sem carga elétrica e não afetados por campos elétricos ou magnéticos. A maioria dos sistemas de radiação gama correntemente em uso é de dupla energia, com fontes ^{241}Am e ^{137}Cs. A fonte ^{241}Am emite raios gama primariamente a 60 KeV, seguindo decaimento alfa, enquanto os raios gama do ^{137}Cs são emitidos depois de decaimento beta e com energia de 662 KeV. A técnica de radiação gama é baseada na atenuação dos raios gama pelo material no qual incidem, por meio de absorção fotoelétrica. A equação de atenuação de raios gama através de um sistema de n componentes pode ser escrita a partir da lei de Beer:

$$I_j = I^o_j \exp(\sum_{j=1}^{n} - \mu_{ij}.\rho.\theta_i.x_i) \qquad (4)$$

na qual:

Iº e I são as radiações incidente e emergente (em taxa de contagem)

μ é o coeficiente de atenuação em massa (L^2M^{-1})

ρ é a densidade (ML^{-3})

θ é o conteúdo volumétrico e

x é o comprimento do caminho (L)

Os índices j = a para ^{241}Am e j = c para ^{137}Cs e i é o componente.

Substituindo $\mu_{ij}.\rho = U_{ij}$ que pode ser obtido em procedimento de calibração e chamado de coeficiente de atenuação volumétrico, resulta:

$$I_j = I^o_j \exp(\sum_{j=1}^{n} - U_{ij}.\theta_i.x_i) \qquad (5)$$

Que são as equações que permitem o cálculo da atenuação da radiação gama de dupla energia (WERTH et al., 2010).

Inúmeros usos da radiação gama no campo de ciência do solo tem sido apresentados, como na avaliação de meios de contraste submetidos à radiação ionizante (PINHO et al., 2010), ou no estudo da distribuição de partículas nos solos em florestas e onde foi cultivada cana-de-açúcar (OLIVEIRA et al., 1994), ou em mudanças na estrutura do solo (PIRES et al, 2010), avaliadas com uso de tomografia computadorizada; ou ainda para medida de densidade de solo (PIRES et al., 2011).

Há que se lembrar que a utilização do método de dupla fonte é mais complicado do que aquele que se vale de fonte única. Por isso, deve-se evitar sua utilização, sem necessidade real, de fonte dupla, pois é causa de um evitável aumento da probabilidade de erro associado às medições (WERTH et al., 2010 apud OOSTROM et al., 1988). Por esta razão, Werth et al.(2010) inovaram ao propor um procedimento para algumas aplicações, nas quais o método de fonte simples fornece dados superiores comparativamente ao de dupla fonte. Ainda argumentaram, como resultado da pesquisa, que o método de fonte única é mais simples e mais preciso que o tradicional de fonte dupla e é recomendado como padrão para experimentos.

3.3.3 **Microtomografia de raio-X**

A microtomografia de raio-X é um método de obtenção de imagens, baseado na propriedade que os materiais têm de absorver a radiação de acordo com sua composição. Conforme a energia do feixe de radiação, pode-se, por meio desta propriedade, mapear espacialmente as regiões com diferenças de absorção radiológica. Substâncias, materiais ou corpos de peso molecular elevado absorvem mais a radiação, o contrário é também verdadeiro (MARTÍNEZ et al., 2010). Assim, a atenuação da radiação é maior em uma rocha do que no aquífero que passa por suas fendas. As radiografias que compõe a microtomografia são feitas em fatias que podem ser tão finas quanto alguns micrômetros. A radiação a atravessa, ao longo do plano da fatia e se projeta em uma linha com alta dose de indefinição de imagem.

Para obter imagens definidas, há necessidade de girar o objeto, no plano da fatia, de 0,5º a 1º por vez e obter novas imagens, em número de 720 ou 360, que recriarão uma imagem em 3D, a partir de cada uma das imagens em 2D (ELLIOTT; DOVER, 1981). Por sua vez, o número de imagens de um espécime é determinado por $N\pi/2$ (GAILLARD et al., 2007), sendo N o comprimento do espécime em pixels do CCD, usualmente uma câmera de vídeo ou de fotografia.

Uma vez que se tenha noção da composição de um material ou caso se deseje saber se um composto ou substância está presente em uma massa, pode-se sintonizar a radiação e identificar a presença dessa particular substância na massa do produto considerado ou, se for o objetivo, aumentar a resolução da medição, por exemplo, para discriminar concentrações mássicas menores ainda. É possível também efetuar análises quantitativas por meio de absorção de raio-X (CLIFF; LORIMER, 2010).

Uma vantagem adicional deste método é o fato de o feixe de raios-X ser altamente colimado ou centrado, o que ajuda a aumentar ainda mais a resolução. Alguns recursos, como a dopagem de uma substância pouco absorvedora da radiação por meio de outra que a absorva bastante, ajuda a distingui-la de um fundo igualmente absorvedor. Por exemplo, para distinção entre ar e água, usa-se um composto de iodo dissolvido na água para promover a absorção desta. Depois, durante a reconstrução da imagem em 3D, a partir das fatias em 2D, subtrai-se a radiação que fora absorvida pela substância dopante. O método de absorção de radiação é o mais utilizado em microtomografia para ciências de subsuperfície (WERTH et al., 2010), todavia outros a partir de *sincrotron* são empregados, como o de fluorescência de raio-X, descrito mais à frente.

A microtomografia por raio-X apresenta inúmeros usos como por exemplo: análise de materiais (BART-SMITH et al., 1998), de modelos (COLLETTA et al., 1991), imagens tridimensionais de crescimento ósseo (WEISS et al., 2003) e muitos outros campos, dentre os quais interessa o estudo de imagens bidimensionais de distribuição de contaminantes nos microcanais do solo, especialmente reproduzidos em um micromodelo em poli(dimetil)siloxano (PDMS).

Goldstein et al.(2007) discutiram o método clássico de detecção por energia dispersiva de raio-X com microscópio analítico eletrônico, designado pela sigla em inglês *AEM,* e apresentaram um novo método de análise de imagens com resolução e resultados bem melhores.

Peth et al. (2010) utilizaram reconstrução de imagens 3D de microtomografia de raio-X para aplicações em solos, com o intuito de quantificar características do espaço de poros em estruturas locais e deformações provenientes de estresses físico-químicos e correlacionaram com escala de cinza dos tomogramas, o que mostra tanto a necessidade do uso destes métodos quanto o potencial de que dispõe. Como conclusão, afirmaram que os resultados demonstraram o potencial de análises micromecânicas não invasivas mais detalhadas, que no caso deles, poderiam melhorar o entendimento conceitual do comportamento físico dos sistemas do solo.

Fagerlund et al. (2006) aplicaram a técnica de raio-X para analisar a distribuição de fluidos diferentes em escoamento, a porosidade do solo, a infiltração e imobilização de NAPL no solo. De início, utilizaram imagens digitais para identificar sua distribuição em vez de atenuação de raio-X, que foi empregada apenas ao final dos experimentos porque a movimentação do fluido se dava muito rapidamente e não permitia a medição na velocidade necessária ao registro adequado para a obtenção de imagens com boa distribuição espacial. Concluíram que a heterogeneidade da porosidade exerce grande influência nas forças capilares e que a NAPL aprisionada e sua localização influenciam a permeabilidade da fase aquosa.

Brusseau et al. (2008) utilizaram-se de microtomografia de raio-X de sincrotron para avaliar áreas de interface ar-água em função da saturação de água no solo. Os resultados obtidos por estes pesquisadores foram consistentes com os encontrados por outros métodos tecnologicamente sedimentados.

Em que pese a diversidade de métodos para visualização de imagens utilizados em trabalhos de campo até o presente, optou-se nesta tese pelo método de observação ótica com registro de imagens, por meio de lupa microscópica, por ser simples e fácil

de operar, além de estar disponível, pronto para uso, no Laboratório de Sistemas Integráveis do Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

4 **MATERIAL E MÉTODOS**

A microfluídica é uma ciência que começou a ser desenvolvida no final da década de 1970, com a construção de um cromatógrafo gasoso pela Universidade de Stanford e de uma impressora *ink-jet* pela IBM. Contudo, o conhecimento ficou estagnado e o tema só foi retomado no início da década de 1990, quando Manz et al. (1990) publicaram um artigo na revista *Sensors and Actuators* e foi desenvolvido um cromatógrafo líquido (KILLNER, 2007).

Recentemente, a microfluídica tem sido utilizada em múltiplas aplicações, como por exemplo, para construção de *lab on a chip*; no qual se realizam análises químicas ou físico-químicas em tempo real, em microlaboratórios (MAY; WASIK, 1978, MIELLI et al, 1999, MEINHART et al., 1999). Tais dispositivos trazem como vantagem utilizar menor quantidade de reagentes e de amostra, reduzida geração de resíduos e consequentemente, menores custos de análise.

Devido à capacidade de transporte, de promover misturas rápidas, de transferência otimizada de calor e de massa e à possibilidade de manuseio de pequenas quantidades de materiais, tanto perigosos como instáveis, aplicações dessa ciência incluem desde projetos de processos até produção de substâncias químicas em laboratório, comuns na indústria farmacêutica (KOCKMANN et al., 2008).

Microrreatores também têm sido utilizados com sucesso na preparação de novas rotas de síntese de produtos de química fina, assim como na seleção de métodos para preparação de bibliotecas de compostos (STANKIEWICZ; MOULIJN (2000), PENNEMANN et al., 2004).

No entanto, não existem aplicações de microfluídica citadas na literatura, para o estudo do comportamento de combustíveis no solo, razão pela qual foi escolhido um microcanal, por ser de baixo custo, por poder representar um particular solo que se conheça as características e do qual se tenha a necessidade de observar e estudar o fluxo em seu interior em laboratório.

4.1 FABRICAÇÃO DO MICROCANAL

Há uma grande variedade de materiais usados na fabricação de microcanais, tais como:

- PMMA - *polymethyl methacrylate*; PETG - *polyethylene terephtalate glycol;* PC - *polycarbonate – high viscosity;* PE - *polyethylene branch homo polymer; Polyamide; Styrene copolymer;* Silicone; *Polyester - Styrene alkid; Polyvinylchloride* (BECKER; LOCASCIO, 2002);
- *PEEK - Polyether ether ketone* (TSOUGENI et al., 2009);
- PA - Poliamida; PBT - *polybutyleneterephthalate*; POM – *polyoxymethylene, PP - polypropilene*, PPE - *polyphenylene ether*, PS - *polystyrene*, PSU - *polysulfone*, LCP - *liquid crystal polymer*, PEI – *polyetherimide* (BECKER;GARTNER, 2000)
- *Polylactide*, material biodegradável (BECKER;GARTNER, 2000).

O PMMA e o PC são os polímeros de uso mais frequente para microfabricação por meio de estampagem a quente ou por injeção (BECKER; GARTNER, 2000). O PDMS constitui a escolha na maioria dos casos em que se adota o processo de fabricação conhecido por *soft lithography* (BECKER; LOCASCIO, 2002). O copolímero cicloolefina é usado nas áreas de engenharia química e biotecnologia, devido à estabilidade química e transparência ótica (BECKER; GARTNER, 2000; EHFELD, 1999 apud BECKER; GARTNER, 2000; BECKER et al., 2009). Outras referências recentes ao copolímero consideram-no com otimismo para uso em canais para microfluídica aplicada, principalmente para *lab on a chip* (FRIEDRICH, 2009; NUNES et al., 2010 e WORGULL et al., 2011).

Dentre estes materiais, selecionou-se o PDMS por duas razões: o material é inerte, transparente para comprimentos de onda entre 230 e 700 nm e de baixo custo (Jo et al.,1999);

- a tecnologia de fabricação já tinha sido desenvolvida por Mielli; Carreño (2009) e estava disponível no Laboratório de Sistemas Integráveis do

Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

O microcanal foi fabricado de acordo com os procedimentos descritos a seguir:

1. A primeira etapa consistiu em obter uma lâmina de silício de 5 cm por 2,5 cm (Figura 17), a partir de um bloco de 10 cm de diâmetro desse material. Tal bloco é chamado de *wafer* e é dotado de um chanfro, que serve de referencial de posicionamento para clivagem. Alguns minerais apresentam como uma característica superfícies de fraqueza em planos paralelos, nas quais podem se romper. A lâmina foi posicionada, a partir do chanfro, no equipamento fabricado pela Kokusai Electric Co., no qual a superfície do *wafer* foi riscada com diamante tendo em conta o ângulo de clivagem. A lâmina passou, em seguida, por um cilindro que a comprimiu levemente e devido a essa pressão, separou-se em duas partes delimitadas pelo risco feito anteriormente, processo denominado de clivagem, devido à referência mineralógica. Após a clivagem, a lâmina obtida foi limpa por um procedimento conhecido como RCA, que retira compostos orgânicos, metais, compostos alcalinos e óxidos de silício, eventualmente existentes após o preparo da lâmina. O processo RCA foi feito de acordo com os passos a seguir:
    a. As lâminas foram imersas em solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), na proporção 3:1, a 105°C, por 15 minutos;

    b. A seguir, elas foram retiradas da cuba onde haviam sido imersas no passo anterior e enxaguadas em água corrente por 10 minutos;

    c. Novo enxague das lâminas, por 5 minutos (neste caso, colocadas em um Becker no qual foi feito jorrar um filete de água, de modo que o líquido transbordasse continuadamente);

d. Banho por imersão das lâminas, em solução de água desionizada (H_2O), hidróxido de amônio (NH_4OH) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), na proporção 5:1:1, a 75°C por 15 minutos;

e. Novo enxágue em água corrente por 10 minutos;

f. Repetiu se o passo “c” por 5 minutos;

g. Imergiram-se as lâminas em uma solução com ($4HF + 25NH_4F$) à temperatura ambiente por 15 segundos;

h. Novo enxágue em água corrente por 15 minutos;

i. As lâminas foram imersas em solução de água (H_2O), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ácido clorídrico (HCl), na proporção 6:1:1, a 80°C por 15 minutos;

j. Repetiu-se o passo c por 10 minutos;

k. Secaram-se as lâminas com jato de nitrogênio (N_2).

Figura 17 - Lâmina de silício dentro de uma placa de Petri com tampa, já com a gravação do microcanal mostrado longitudinalmente ao centro da lâmina em tom mais escuro.

2. Na segunda etapa aplicou-se a substância denominada Photoresist SU-8 2050 na lâmina limpa, por rotação em dispositivo giratório. Este composto foi espalhado sobre a superfície da lâmina de silício, para constituir a base para o molde da microestrutura. Esta operação garante um filme uniforme de 60 μm sobre o silício e foi feita a 2000 rpm em uma mesa giratória, durante 30 s.

3. Na terceira etapa o microcanal utilizado neste trabalho de pesquisa foi preparado a partir do vídeo, feito por meio de uma microcâmera, introduzida no furo vertical feito no solo, na região não saturada deste (NEGRÃO, s.d.). A câmera foi mecanicamente movimentada verticalmente, ao longo do furo feito no solo, por um percurso de 1,5 m aproximadamente, para registrar, os poros, furos e caminhos existentes nessa zona.

Deste vídeo, foram selecionados os fotogramas correspondentes aos trechos nos quais eram visíveis nitidamente os conjuntos de poros interconectados, que

formavam canais no plano da foto. Os diversos quadros, que apresentaram perfis nítidos e bem definidos, foram reproduzidos em *software* gráfico de projeto, emendados uns aos outros, de acordo com a posição em que apareciam no solo, até atingir longitudinalmente um tamanho compatível com os microcanais presentes na literatura técnica do assunto (JEONG et al., 2000; LANNING; FORD, 2002; JEONG; YAVUZ, 2003). O desenho vetorizado resultante deste processo constituiu a imagem final do microcanal utilizado nos experimentos, cujo registro está na Figura 18.

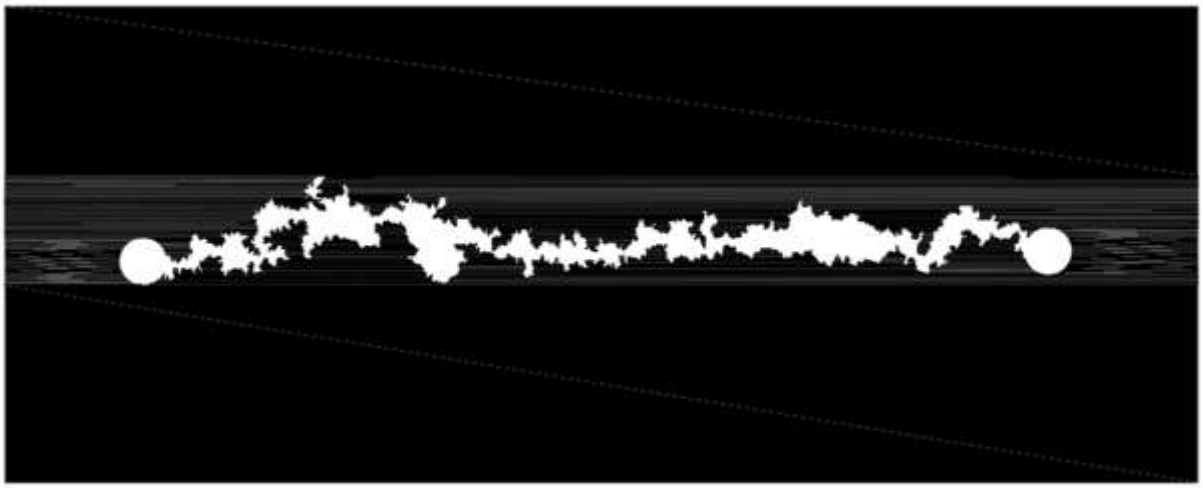

Figura 18 – Fotograma do microcanal resultante da reprodução de canalículos existentes no solo pesquisado, com dois furos circulares para entrada e saída dos fluidos utilizados nos experimentos.

4. Na quarta etapa, o perfil desejado foi impresso em uma transparência de alta resolução e transferido ao fotoresiste por fotolitografia, método chamado também de *rapid prototyping*, que diminui o tempo necessário de trabalho e os custos de fabricação em relação aos da máscara de cromo, embora com menor resolução e com certa aspereza nas bordas.

5. Na quinta etapa, corroeu-se o perfil impresso com uma base forte (KOH), o que formou o molde.

6. Na sexta etapa, gerou-se o PDMS pela mistura de dez partes do pré-polímero de siloxano com uma parte de acelerador de cura, que é fornecido junto com o pré-polímero.

7. Na sétima etapa verteu-se a mistura no molde. Foram retiradas as eventuais bolhas por meio de vácuo aplicado ao conjunto até que elas não existissem mais na área delimitada pelo microcanal.

8. Na oitava etapa, o PDMS foi aquecido a 65º C por 12 horas e em seguida, cortado com auxílio de um estilete, de forma a deixá-lo em um tamanho ligeiramente menor que uma lâmina de vidro, normalmente utilizada para observação em microscópio.

9. Submeteu-se o conjunto lâmina de vidro e PDMS ao plasma de oxigênio por 5 minutos para efetuar a colagem.

Na Figura 19, mostra-se o microcanal terminado, em uso, com água e corante vermelho, na qual se pode ver seu traçado na placa.

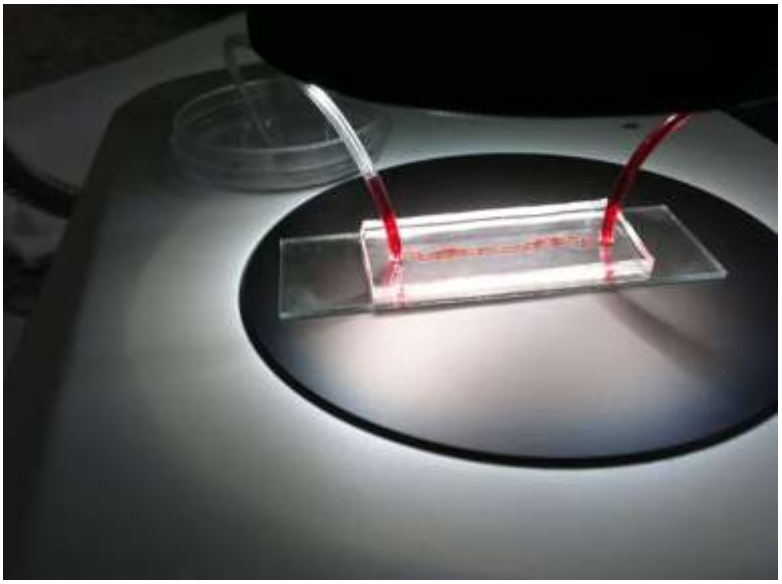

Figura 19 – Microcanal no qual foi injetada água com corante vermelho.

4.2 MONTAGEM DO APARATO EXPERIMENTAL

O aparato experimental (Figura 20) consistia de:

1. Um frasco de vidro borosilicato, com capacidade de um litro, onde era armazenado o fluido a ser estudado.
2. Um dispositivo de injeção de fluido no microcanal. Inicialmente foi utilizada uma bomba peristáltica ISMATEC BVP de 4 canais, calibrada durante o experimento. No entanto, constatou-se que ela introduzia bolhas de ar no fluxo (Figura 21), portanto não pôde ser utilizada.

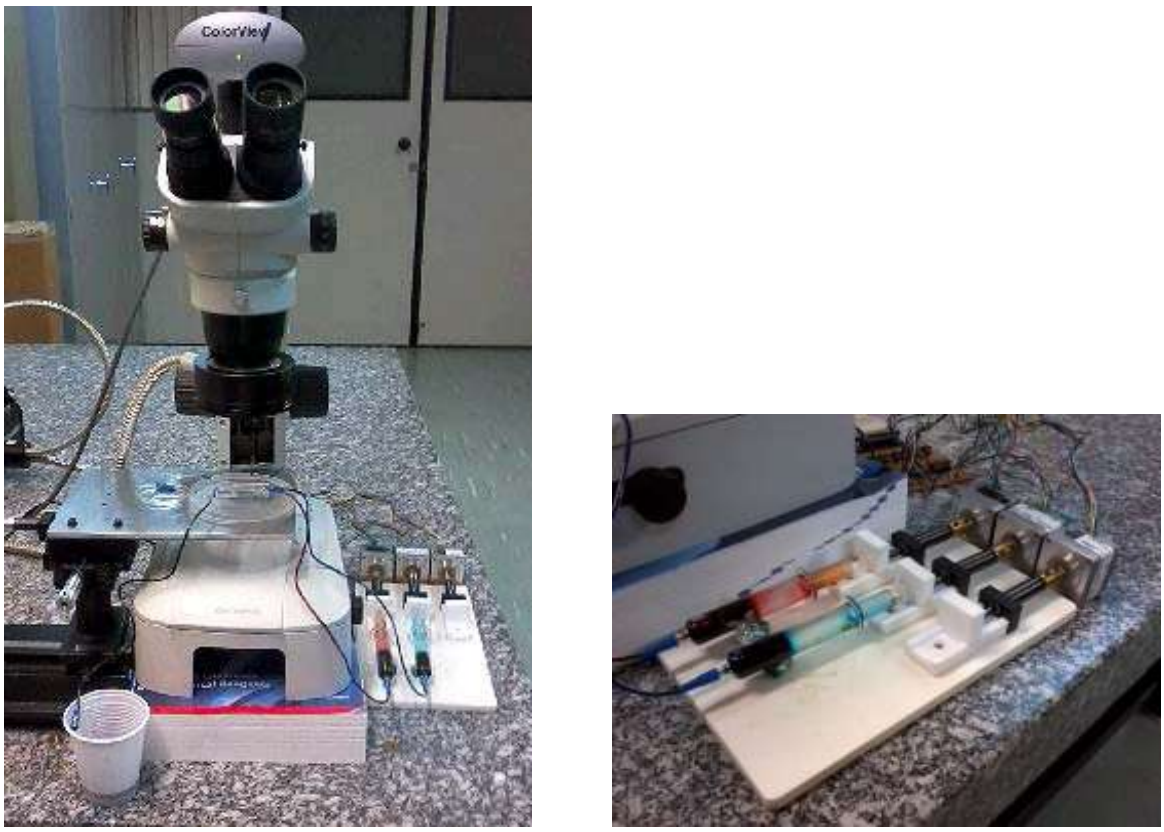

Figura 20 - Fotos da montagem da lupa, bomba de seringas e motor de passo, com o microcanal da Figura 19 colocado sobre uma placa de Petri na mesa da lupa (Fonte Mielli, M. Z).

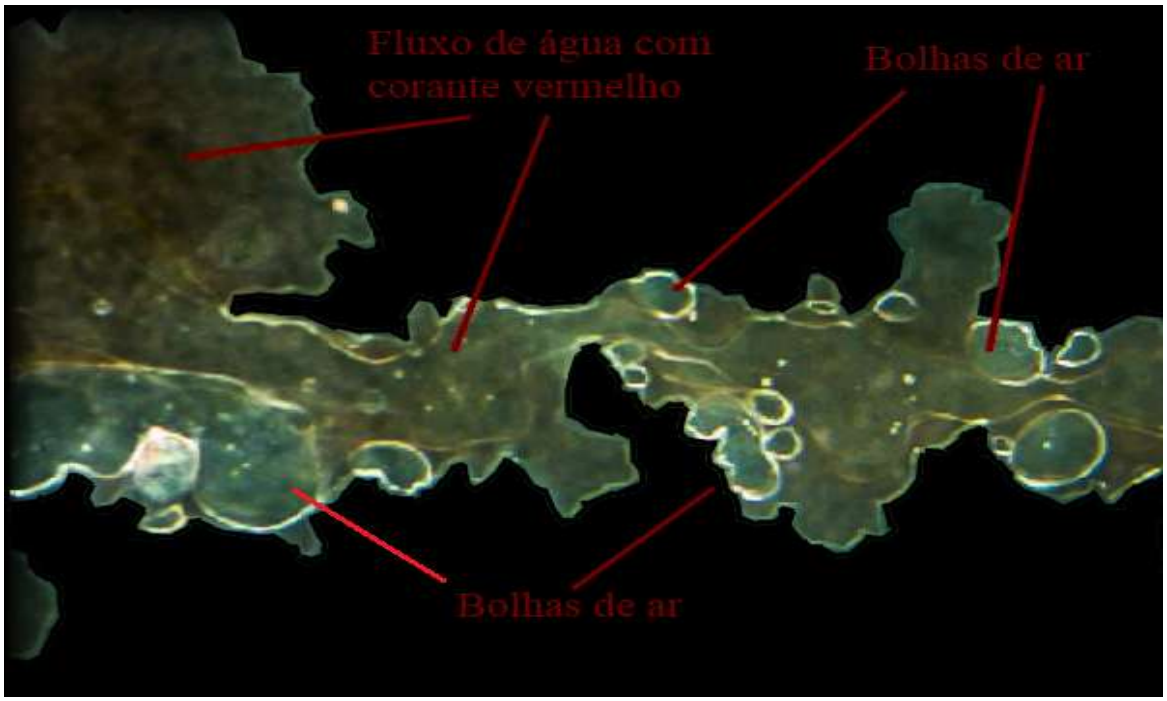

Figura 21 - Bolhas de ar introduzidas pelo uso da bomba peristáltica.

A seguir, seringas de vidro da marca B D Yale de volumes: 10 mL e 5 mL, foram testadas, mas produziam vazões muito altas, razão pela qual foram abandonadas e substituídas por micro seringas de vidro da marca *Terumo Syringe for HP System* de volumes 100 μL e 10 μL. A injeção de fluidos se deu por meio de uma bomba de micro seringas, como mostrado nas fotos a seguir (Figura 22), providas de motores de passo, com os quais se poderia estabelecer diferentes vazões e em consequência diferentes velocidades de passagem no microcanal.

3. Lupas para visualização de imagens. Uma delas da marca Olympus, modelo SZ61, acoplada a uma câmera de fotografia *ColorView I FW#08828682*, com capacidade para gravar vídeos por meio de um programa livre (*free software*) *Free Screen Video Capture* da empresa *Top View Soft*, gentilmente cedida pelo LME, Laboratório de Micro Eletrônica da USP. Outra lupa utilizada foi a da marca e modelo WILD HEELBRUGGG 6X, calibrada durante os experimentos com um círculo de 0,15 mm, graciosamente cedida pela CETESB. Quando necessário, para maior definição, foi usado o microscópio Carl Zeiss 47-50 22-9902 pertencente ao CIRRA-Centro Internacional de

Referência em Reúso de Água, cedido por empréstimo. Além da câmera já citada, foram usadas duas câmeras Motic 2000, para gravação de vídeos e imagens, uma delas pertencente ao CIRRA, ambas, associadas ao programa de captura de imagens Motic Image Plus 2.0.

Uma conclusão que se pôde tirar a partir das fotografias e que orientou o trabalho todo desta tese é que caso se deseje ver detalhes, devem-se utilizar aumentos suficientemente grandes para observá-los. Assim, foram priorizados os detalhes e desta forma, todas as imagens que são mostradas na presente tese correspondem a um trecho do microcanal, observado dentro do campo visual da lupa utilizada para gravar os vídeos e fotos.

4. Um recipiente para armazenamento do líquido que passou pelo microcanal

Para as determinações de massa, foram utilizadas duas balanças, uma delas do Laboratório de Veículos da CETESB, de marca e modelo Ohaus – Analytical Plus, calibração feita em 30.06.2011, válida até junho de 2012, certificado MS-06.435/11 nº 292 e a outra do laboratório do PHD da USP, uma balança Mettler AE260, Delta Range, calibrada, mas sem o certificado disponível, razão pela qual foram feitas verificações e zeragem a cada medição efetuada.

O cronômetro utilizado para a medição do tempo para determinar vazões e velocidades do fluido no microcanal foi o de marca Technos, QUARTZ, nº de série 33376. Certificado de calibração R0005/2010 válido até 05/01/2012, com precisão de (1/100) s, utilizado durante o período de validade da calibração e pertencente ao laboratório de veículos da CETESB.

4.3 EXPERIMENTOS PRELIMINARES COM O MICROCANAL

a Experimentos com água e corantes

Um dos experimentos consistiu em injetar água no microcanal, saturá-lo e filmar o comportamento do líquido ao longo do tempo. Outro experimento consistiu em injetar água com corante azul até a saturação do microcanal; lavá-lo com água ultrapura para verificar em que locais a água azul ficava aprisionada.

Para facilitar a visualização do fluxo, tentou-se usar corante, no entanto, percebeu-se (Figura 21 e Figura 22) que ele foi eficaz no caso de experimentos em que o fluido era a água. Quando se tratou dos combustíveis ele não se mostrou produtivo. Pode-se perceber na foto da Figura 22, que o corante não favorece o contraste por não diferenciar o combustível da água.

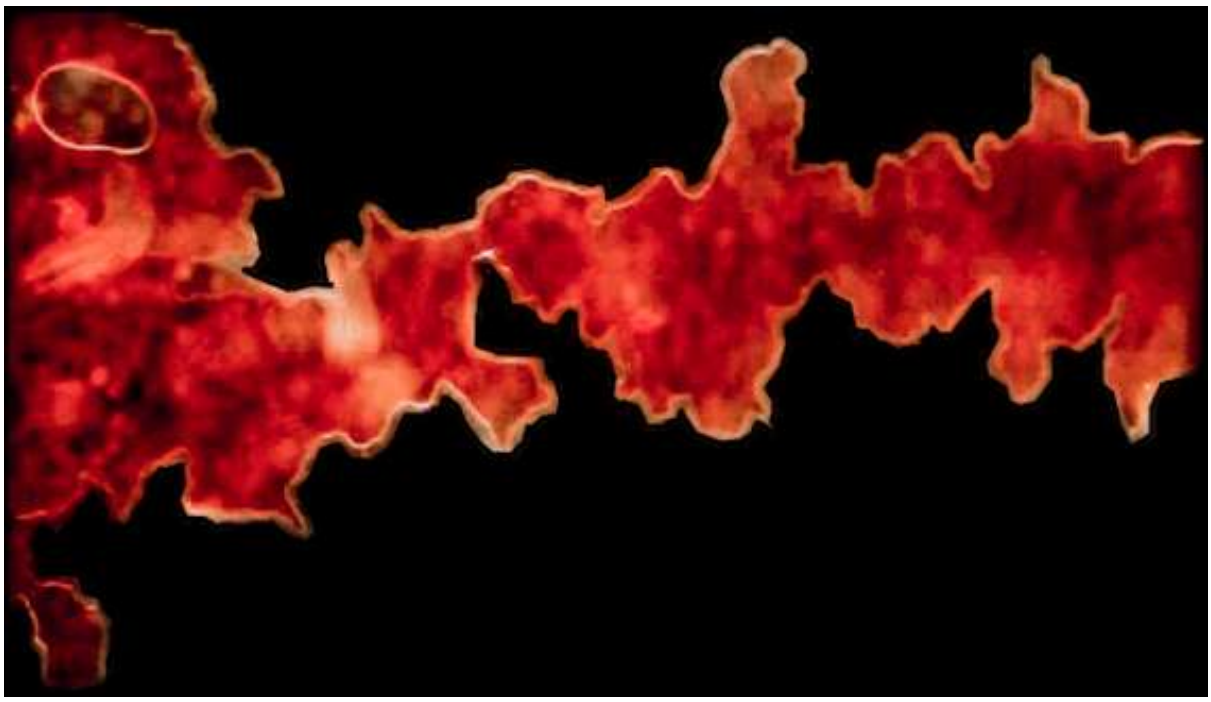

Figura 22 - Foto demonstrativa da impossibilidade do uso de corantes para melhorar a imagem do microcanal com diesel. Não se consegue discernir o diesel no fluxo.

b Experimento com frasco de Mariotte

Neste experimento, combustíveis puros, armazenados em um frasco de Mariotte, eram conduzidos a um microcanal. Após a utilização do fluido, o microcanal era

lavado com água ultrapura. Com o uso do frasco de Mariotte foi impossível fazer circular o fluido, ainda que com o aumento da altura de elevação para aumentar a pressão de injeção. O método mostrou-se impraticável, pelo que foi descartado.

c Determinação da remoção de contaminantes por gravimetria

Tentou-se medir gravimetricamente a quantidade de combustível retida no microcanal, em experimentos com bomba de seringas, mas apesar da precisão da balança utilizada, Mettler Toledo, modelo MX-5, com legibilidade de 1,0 μg, isto revelou não ser possível. Esta quantidade, se possível mensurar, teria permitido saber quanto do combustível havia sido retido no microcanal. Conhecidas as massas iniciais de água e de combustível utilizadas poder-se-ia estimar a eficiência de remoção e a retenção no microcanal. Neste caso, não foi possível obter concentrações detectáveis de contaminantes, o que inviabilizou este procedimento.

4.4 ENSAIOS COM ÁGUA E COMBUSTÍVEIS

Os trabalhos consistiram basicamente em fazer passar um fluido por um microcanal até se conseguir sua saturação. Este processo era totalmente gravado em vídeo, do qual eram extraídas fotografias em momentos com algum interesse particular, como o início e o final de cada fase do experimento.

O primeiro fluido era um combustível, por exemplo: diesel, gasolina ou biodiesel. O segundo fluido água ultrapura. Após a passagem do segundo fluido, as imagens eram verificadas para identificar os pontos onde o primeiro fluido havia ficado aprisionado e se possível, de alguma forma, quantifica-lo.

Os combustíveis foram escolhidos por serem os utilizados no Brasil e agentes de contaminação do solo e das águas subterrâneas em vários casos de vazamento em

postos de combustíveis e bases de distribuição de combustíveis ou, ainda, durante as operações de transporte geralmente rodoviário, quando a granel. Como segundo fluido, foi escolhida a água, para simular uma precipitação após o vazamento.

A cada injeção a que o microcanal fosse submetido, ele era previamente lavado com água e em seguida, seco com nitrogênio ultrapuro. A água utilizada era de qualidade ultrapura para eliminar a possibilidade de contaminação adicional. A lavagem era promovida pela injeção de 0,62 mL de água, equivalente a cerca de mais de 200 volumes do poro.

Os combustíveis, gasolina A, diesel S10, e biodiesel B100 foram fornecidos pela PETROBRÁS, conforme especificações apresentadas nos anexos.

Os programas usados no tratamento, visualização e análise das imagens e vídeos foram: AUTOCAD 2008, AUTOCAD 2010, Photoshop 2008, Paint Windows Server 2008, (Service Pack 1).

4.5 MEDIÇÃO DO VOLUME DO MICROCANAL

A determinação do volume do microcanal foi feita por meio da reprodução do desenho do microcanal em papel. O desenho da planta do microcanal teve a massa medida por gravimetria, assim como a de uma área conveniente (25 mm^2) do papel em que o microcanal havia sido reproduzido. Com o quociente entre as duas massas, obteve-se a área da base do microcanal, que multiplicada por sua altura, determinada pelo processo de fabricação deste, resultou no seu volume.

A massa do papel do desenho da base do microcanal foi de 0,13239 g (Balança Ohaus – Analytical Plus, com a calibração dentro do prazo de validade, até junho de 2012).

A massa de 25 mm^2 de papel foi de 0,0692 g.

A área da base do microcanal foi determinada por:

$A_b = (0{,}13239/0{,}0692)x25 \qquad A_b = 1{,}9 \times 25 \approx 48\ mm^2$

A altura do microcanal, resultante do processo de fabricação, era de 60 μm, o que forneceu o valor do volume do microcanal V_c igual a:

$V_c = 60x10^{-3}x48\ mm^3$

ou seja, o volume do microcanal é:

$V_c \approx 2{,}9\ mm^3$

5 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS

5.1 EXPERIMENTOS COM ÁGUA

A velocidade, $2{,}23 \times 10^{-2}$ mm.s^{-1}, calculada a partir da medição do tempo (207 s) para percorrer a distância de 4,62 mm do microcanal, está dentro dos limites citados por Garcez (1974) de 0,00023 mm.s^{-1} a 10,6 mm.s^{-1}. O autor menciona velocidades de até 33,8 mm.s^{-1} para infiltração em terreno do tipo cascalho. Considerados os seguintes dados:

$\mu = 1{,}0022 \times 10^{-3}$ N.s.m^{-2} (BLEVINS, 1984)
$\sigma = 7{,}305 \times 10^{-2}$ N.m^{-1} (SWINDELLS et al., 1988)
$v = 0{,}00223$ cm.s^{-1} $= 2{,}23 \times 10^{-5}$ m.s^{-1}

aplicados à equação (2):

$$N_{Ca} = \frac{v * \mu}{\sigma}$$

já com os devidos ajustes de unidades, resulta:

$NC_a = 0{,}306 \times 10^{-7} \ll 1$

Valor que revela que as forças capilares dominam o escoamento, o que está de acordo com da Costa, (2001); Yoon, (2007), Cense;Berg, (2009).

A título de completitude[5], foram calculados os valores de η, τ e ν, variáveis pertinentes à teoria das microescalas de Kolmogórov (Andrei Kolmogórov – 1903 - 1987), que preconiza a dissipação de energia em um fluxo turbulento por meio de

[5] Prof. Podalyro Amaral de Souza

vórtices que independentemente de seu tamanho inicial, reduzem-se a vórtices cada vez menores, até atingirem um tamanho tal, que a dissipação de energia se faz por meio da viscosidade do fluido, quando então, o vórtice se desfaz. Estas microescalas referem-se:

- Ao tamanho (η) menor que o vórtice pode ter antes de a viscosidade absorver sua energia,
- Ao tempo de duração desse vórtice (τ) e
- À velocidade (v), como a tangencial do vórtice de tamanho (η)

Kolmogórov elaborou a Teoria das Microescalas, também conhecida por Teoria da Cascata de Kolmogórov, após concluir que o fenômeno da dissipação de energia dependia basicamente de três variáveis, duas das quais que podem ser transformadas em uma única, que são:

a viscosidade dinâmica; a massa específica, que podem ser combinadas e uma grandeza (ε) que representa a potência dissipada por unidade de massa.

As fórmulas para o cálculo das grandezas da teoria de Kolmogórov são:

$$\eta = (\upsilon^3/\varepsilon)^{1/4} \quad (6)$$

$$\tau = (\upsilon/\varepsilon)^{1/2} \quad (7)$$

$$v = (\upsilon\,\varepsilon)^{1/4} \quad (8)$$

$$\varepsilon = (32xfxQ^3)/(\pi^3xD^7) \quad (9)$$

$$f = 64/Re \quad (10)$$

$$Re = v.d/\upsilon \quad (11)$$

Nas quais:

η é uma dimensão linear – o tamanho do vórtice [L]

τ é o tempo [T]

v é a velocidade tangencial do vórtice [$L.T^{-1}$]

ε é a energia dissipada por unidade de massa [$L^{2.}T^{-3}$]

Re é o número de Reynolds adimensional

f é o fator de fricção ou atrito, utilizado com a fórmula acima em fluxos laminares.

υ é a viscosidade cinemática do fluido $[L^2.T^{-1}]$

A derivação de ε é como se segue:

$$\Delta P=\rho g(\Delta H) \qquad (12)$$

da mecânica dos fluidos, cuja análise dimensional é:

$[\Delta P] = [ML^{-3}][L.T^{-2}][L]$ que pode ser visto como:

$\Delta P = F.(L^{-2})$, que é uma unidade de pressão, na qual $[F] = [M].[L.T^{-2}]$, ou simplificadamente:

$[\Delta P] = [M.L^{-1}.T^{-2}]$, que por ter sido simplificada, oculta tratar-se de uma pressão.

ΔP, para uma determinada vazão será:

$\Delta P=\rho g(\Delta H)Q$, cuja análise dimensional é:

$[\Delta P] = [M.L^{-1}.T^{-2}].[L^3.T^{-1}]$ que resulta em:

$[\Delta P] = [M.L^2.T^{-3}]$

A seguir, divide-se ΔP pela massa, para obter seu valor por unidade de massa, que Kolmogórov chama de ε:

$\varepsilon = \Delta P/\text{massa}$

Com a utilização da fórmula de $\Delta H =(8fLQ^2)/(\pi^2D^5\ g)$, ao se dividir pela massa contida em um comprimento L de duto, obtém-se ε igual a:

$$\varepsilon = \rho gQ\ [(8fLQ^2)/(\pi^2D^5g)]\ X[1/(\rho\ (\pi D^2/4)L]$$

Após as simplificações resulta:

$\varepsilon = (32\ f\ Q^3)/\pi^3 D^7$

Cuja análise mostra a dimensão de $[L^2.T^{-3}]$, que é uma unidade de dissipação de potência por unidade de massa, expressa em J/kg.

Para os seguintes valores:

Vazão do fluido $Q = 5{,}67x10^{-9}\ m^3.s^{-1}$
Para a dimensão do microcanal $D = 2{,}0 \times 10^{-6}$ m:

Velocidade do fluxo calculada para a dimensão de $2x10^{-6}$ m, $v' = 47{,}25\ m.s^{-1}$

O número de Reynolds $Re = vD/\upsilon$, resulta Re = 94,5
f = 64/Re, resulta:
f = 0,677
$\varepsilon = [32x0{,}677x(5{,}67x10^{-9})^3]/[\pi^3 x(2{,}0 \times 10^{-6})^7]$
$\varepsilon = 9{,}95x10^{14}\ J.kg^{-1}$ que vem a ser a potência dissipada por unidade de massa.

Por (6), (7), (8), resultam:

$\eta = 5{,}63X10^{-9}$ m
$\tau = 3{,}17X10^{-11}$ s
$v = 178\ m.s^{-1}$

Os resultados anteriores indicam que existem vórtices, de tamanho $5{,}63X10^{-9}$ m, muito menores que a dimensão do microcanal, com tempo de permanência de $3{,}17X10^{-11}$ s e com velocidade tangencial de $178\ m.s^{-1}$.

O tamanho do vórtice indica a dimensão do espaço interno do microcanal no qual as velocidades apresentam um elevado grau de correlação; um ponto afastado por

mais do que a distância η apresenta pouca ou nenhuma correlação de velocidades (DI BERNARDO e DANTAS, 2005).

Deve-se evitar tamanhos de vórtices entre: $1,3 < \eta < 2,0$ vezes o tamanho das partículas, neste caso moléculas, (AMIRTHARAJAH e TRUSLER apud DI BERNARDO e DANTAS, 2005) para se ter uma mistura adequada.

Como a teoria de Kolmogórov foi baseada no número de Reynolds, uma relação entre a força inercial e a força viscosa presentes em um escoamento, o valor unitário do adimensional representa a igualdade entre as referidas grandezas; valores maiores que a unidade indicam predomínio das forças inerciais e menores, o domínio das forças viscosas.

A título de observação o resultado de $(\eta.v/\upsilon)$ deve ser unitário, pois se trata do número de Reynolds e foi com a condição, de valor unitário, que Kolmogórov estabeleceu sua teoria.

Na Figura 23 está representada qualitativamente e de forma esquemática a desestabilização de partículas coloidais por espécies hidrolisadas de ferro ou alumínio, utilizadas em tratamento de água e que serviram de base para as explicações sobre o que ocorre nos microcanais com as moléculas de água neste caso, ou de contaminantes, no caso de derramamento de combustíveis com infiltração no solo.

Ainda na mesma figura se pode observar que quando $\eta < d$, se está na região viscosa com Reynolds menor do que a unidade e quando $\eta > d$, se está na região de predomínio das forças inerciais com Reynolds maior que a unidade. A implicação disto é que quando se está na região de predomínio das forças viscosas, a dissipação da energia se dá por aquecimento devido a viscosidade do fluido e não há transferência de energia ao fluido que se desejaria remover.

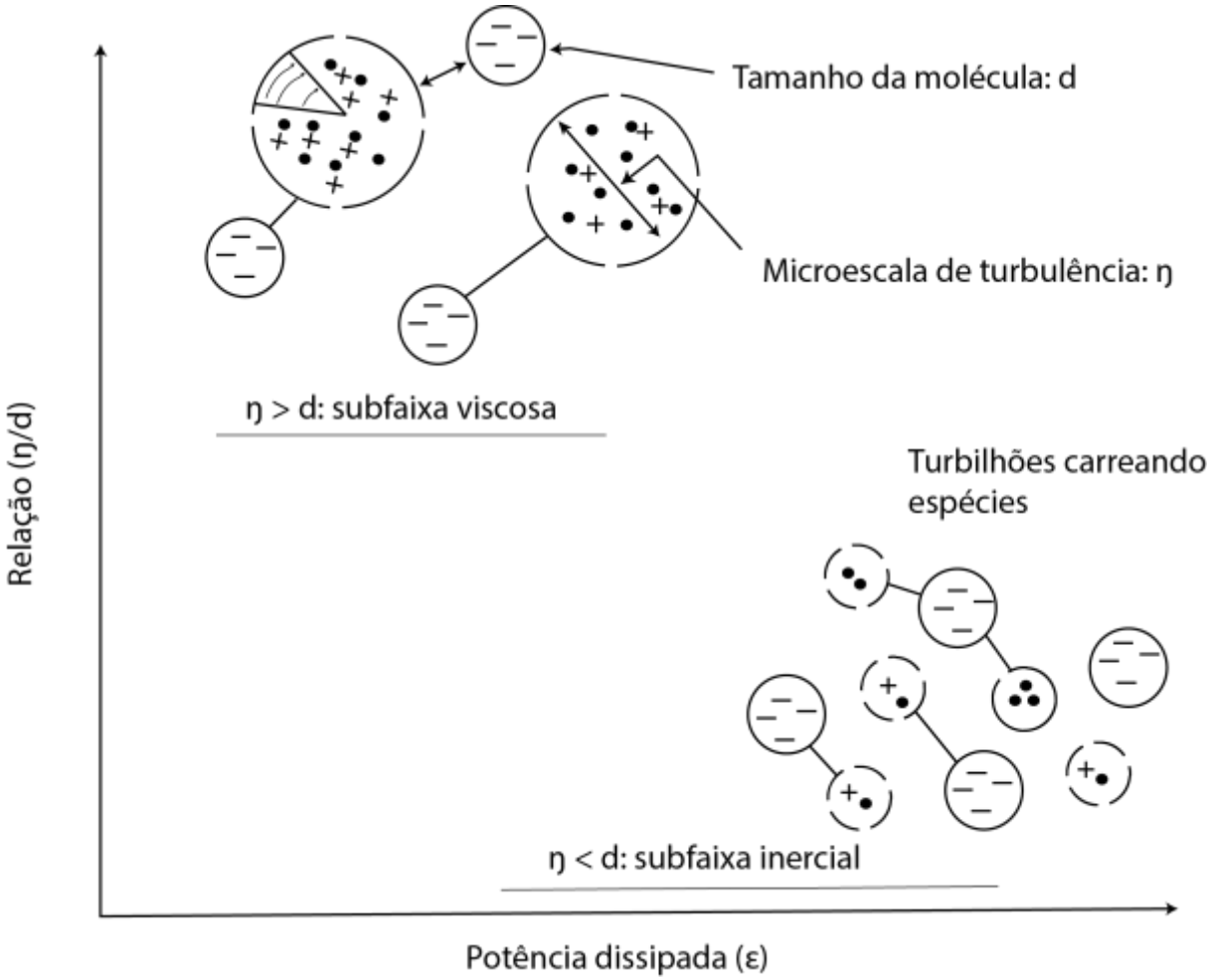

Figura 23. Representação esquemática da desestabilização de partículas coloidais por espécies hidrolisadas de ferro e alumínio, para comparação com moléculas presentes no fluxo subterrâneo provenientes de água da chuva e/ou de contaminantes resultantes de derramamentos de combustíveis no solo. [Adaptada de Di Bernardo e Dantas, (2005)]

Segundo Kolmogórov, após o tempo τ, o vórtice desaparece e sua energia é dissipada pela viscosidade do fluido, que neste caso é a água, sob a forma de calor.

Da mesma maneira, foram feitos os seguintes cálculos para a seção de 41 μm:

Vazão do fluido $Q = 5{,}67 \times 10^{-9}\ m^3.s^{-1}$

Dimensão do microcanal $D = 41 \times 10^{-6}$ m

Velocidade calculada no ponto de dimensão 41μm $v' = 2{,}305 \times 10^{-5}\ m.s^{-1}$

O número de Reynolds $Re = vD/\upsilon$, resulta Re = 94,5

Que é idêntico ao calculado para o diâmetro de 2 μm, uma vez que a relação entre os dois números de Reynolds reflete a relação unitária que existe entre os produtos (v.D) de cada uma das secções. Por esse motivo “f” também será o mesmo.

f = 0,677

No entanto o valor de ε muda com a dimensão da seção considerada:

$\varepsilon = [32x0,677x(5,67x10^{-9})^3]/[\pi^3x(41 \text{ x } 10^{-6})^7]$

$\varepsilon = 6,54x10^5$ J.kg^{-1}

que vem a ser a potência dissipada por unidade de massa na seção de 41. μm

Por (6), (7), (8), resultam:

$\eta = 1,11X10^{-6}$ m

$\tau = 1,24X10^{-6}$ s

v = 0,899 m.s^{-1}

Percebe-se uma diferença dos resultados dos cálculos anteriores; o tamanho do vórtice e seu tempo de vida aumentaram, ao contrário de sua velocidade tangencial, que teve uma significativa redução. Por outro lado, verifica-se uma boa mistura, mesmo nesta condição.

No caso de contaminação do solo, o problema mais comum em postos de serviço, têm sido a infiltração no solo, por vazamento de combustíveis, que são moléculas orgânicas. De acordo com (PERRY, s.d.) essas moléculas medem entre 10^{-4} e 10^{-2} μm, em particular, ao se tomar como exemplo o C_6H_6, pode-se estimar seu tamanho como $6x10^{-4}$ μm e usá-lo a título de ilustração. Pela relação apresentada por Di Bernado e Dantas (2005). O vórtice tem a dimensão de $\eta = 1,11X10^{-6}$ m, neste caso.

$1,3x\ (6x10^{-4}) < \eta < 2,0X(6x10^{-4})$

$7,8x10^{-4} < \eta < 1,2X10^{-3}$ em μm

Faixa da qual $\eta = 1{,}11X10^{-6}$ m está fora.

Para a dimensão 2 μm, a conclusão não é diferente, pois $\eta = 5{,}63X10^{-9}$ m = $5{,}63X10^{-3}$ μm, está abaixo do menor valor, portanto também fora da faixa que se deve evitar. Assim, ambas as dimensões das seções do microcanal garantem que a energia fornecida pela injeção do fluido produz mistura adequada.

Outra característica importante no escoamento do fluido é o potencial mátrico citado no item "3.2.1 a", que de acordo com a equação (1) é:

$$\Psi_{cap} = -\frac{4\sigma}{d}$$

O valor de "d" corresponde ao diâmetro medido em trechos do microcanal utilizado no experimento. Para o menor diâmetro medido (2 μm), tem-se:

$\sigma = 7{,}305x10^{-2}$ N/m (SWINDELLS et al., 1988)

Ψ_{cap} = - [4x73,05 (mN/m) X 10^{-3} (N/mN)]/$2X10^{-6}$ m = - 0,146 MPa

Ψ_{cap} = - 0,146 MPa

O maior diâmetro de poro sem comunicação medido foi de 41 μm, que resultou:

Ψ_{cap} = - [4x73,05 (mN/m) X 10^{-3} (N/mN)]/$41X10^{-6}$ m = - 0, 00713 MPa

Ψ_{cap} = - $7{,}13x10^{-3}$ MPa

Para os diâmetros citados por Da Costa (2001) e por Da Costa apud Larcher (2001), de 10 μm e 0,2 μm, tem-se:

Ψ_{cap10} = - ($4x73{,}05X10^{-3}$)/10 = - $2{,}9X10^{-2}$ MPa

$\Psi_{cap0,2}$ = - ($4x73{,}05X10^{-3}$)/0,2 = - 1,5 MPa

Vê-se que a pressão devida à capilaridade é alta, especialmente no caso de diâmetros pequenos, e neste em particular, em que d = 0,2 μm, o valor atinge, em módulo, 1,5 MPa.

Embora seja dimensionalmente uma unidade de pressão (MPa) e no caso negativa, trata-se de trabalho por unidade de volume e traduz a dificuldade para se retirar um fluido de um poro do solo. O sinal negativo é convencional para dar o sentido do caminhamento da energia.

Os fluidos se movem do ponto de maior para o de menor energia. Quanto mais negativo o valor calculado, maior a tendência de o fluido mover-se, o que explica o porquê de os fluidos caminharem para os poros de menor diâmetro (ESALQ, 2012).

Para diâmetros maiores, a força capilar diminui, razão pela qual os líquidos tendem a migrar pelos poros de diâmetros menores, na região da franja capilar. Em consequência, são mais difíceis de serem removidos no processo de remediação.

Em geral nos poros sem comunicação, os diâmetros são menores, o que ocasiona uma força capilar maior e maior dificuldade de remoção.

Da Costa (2001) afirma que as plantas apresentam potencial hídrico de alguns décimos de MPa em regiões úmidas e até -6 MPa, em regiões muito secas. Com um valor de -0,2 MPa já é possível às plantas, retirarem cerca de 2/3 da água em solo arenoso. Com um potencial hídrico de -0,6 MPa, as raízes retiram cerca de metade da água de solos argilosos.

A água azul ficou presa apenas nos poros de diâmetros menores. Pode-se verificar que nos poros de diâmetros maiores, a água azul nem mesmo penetrou (Figura 24) e na Figura 25, que só restou água com corante azul em poros de menor diâmetro.

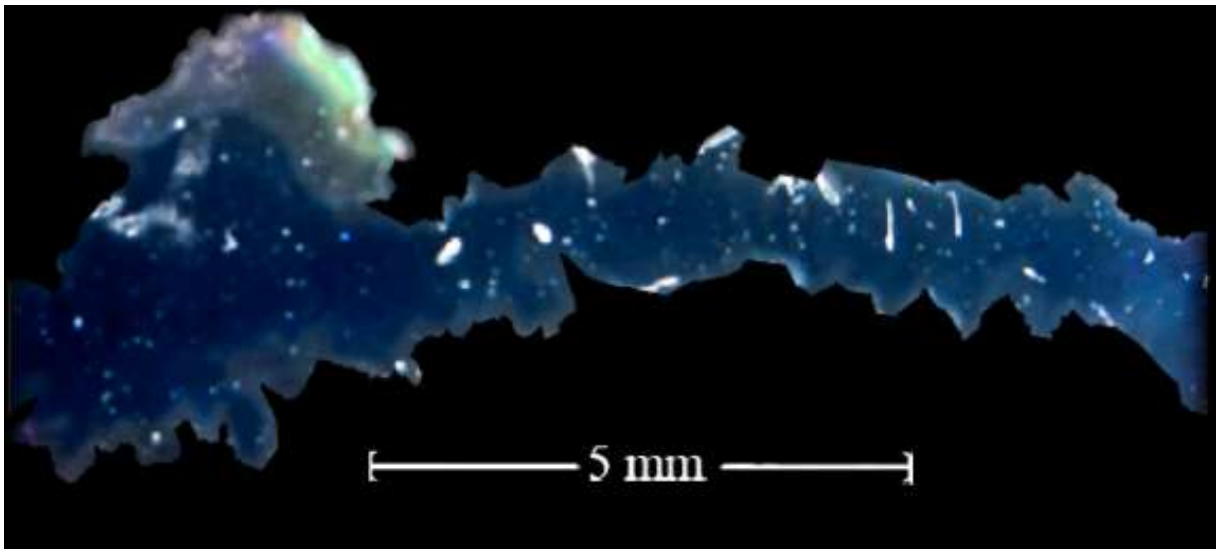

Figura 24 - Trecho do microcanal inundado com água e corante azul.

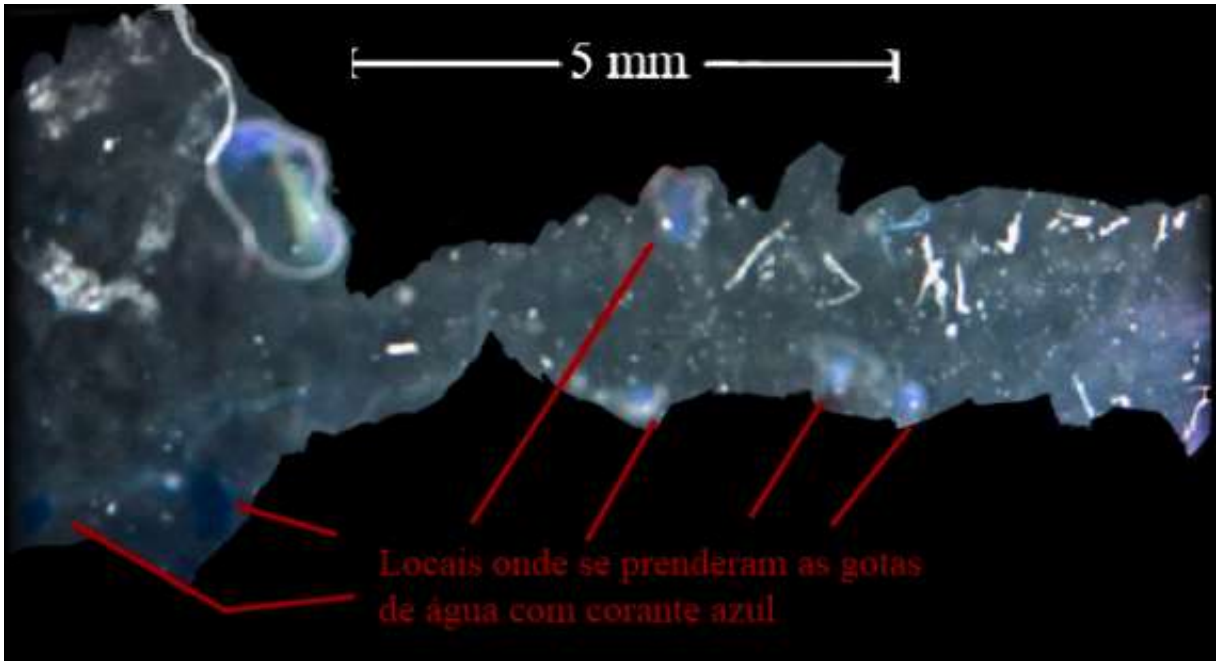

Figura 25 - Trecho do microcanal da Figura 24 após a remoção da água azul pela água ultra pura.

5.2 EXPERIMENTOS COM GASOLINA

Admitindo-se a mesma velocidade de movimentação que para a água, uma vez que as vazões foram as mesmas e não houve mudança no microcanal, pôde-se calcular o valor do número de capilaridade pela equação (2):

$$N_{Ca} = \frac{v' * \mu}{\sigma}$$

Na qual:

v' = 0,00223 $cm.s^{-1}$ = $2,23x10^{-5}$ $m.s^{-1}$

μ = $2,43x10^{-4}$ $kg.m^{-1}s^{-1}$ (ou $N.s.m^{-2}$) (SANTANA et al., 2005)

σ = 0,0263 $N.m^{-1}$ (CASTRO FILHO, 2007)

NC_a = $2,06x10^{-7}$

Valor que revela que as forças capilares dominam o escoamento.

Da mesma forma que para os experimentos com a água, foram calculados para a gasolina os valores do tamanho dos vórtices, do tempo de duração desses vórtices e de suas respectivas velocidades tangenciais, segundo a teoria de Kolmogórov, cujos cálculos são apresentados a seguir:

Consideradas, para a seção de 2 μm:

υ = $0,6x10^{-6}$ $m^2.s^{-1}$ ([6])

Q = $5,67x10^{-9}$ $m^3.s^{-1}$

v´= 47,25 $m.s^{-1}$ velocidade do fluxo calculada para a seção de 2 μm.

Resultaram:

η = $4,361x10^{-9}$m

[6] Dado obtido em: http://www.hidrotec.xpg.com.br/tabvisc.htm

$\tau = 3{,}170x10^{-11}$ s

$v = 138$ m.s^{-1}

Percebe-se que para a gasolina, o tamanho dos vórtices é menor que para a água, a velocidade tangencial do vórtice é a mesma e o tempo de duração do vórtice antes de sua energia ser dissipada pela viscosidade é o mesmo e a No entanto a energia dissipada por unidade de massa representa aproximadamente 65% daquela da água, devido à diferença de viscosidade cinemática.

Ao considerar a seção do microcanal com dimensão 41 μm, os valores diferem, como se constata a seguir, considerem-se:

$\upsilon = 0{,}6x10^{-6}$ m^2.s^{-1}

$Q = 5{,}67x10^{-9}$ m^3.s^{-1}

$v' = 2{,}305$ m.s^{-1}

$Re = vd/\upsilon$

$Re = [2{,}305x(41x10^{-6})/0{,}6x10^{-6}]$

$Re = 158$

$f = 64/Re$

$f = 0{,}4063$

$\varepsilon = (32xfxQ^3)/(\pi^3xD^7)$

$\varepsilon = 3{,}92x10^5$ J/kg,

Seguem-se:

$\eta = 8{,}613x10^{-7}$ m

$\tau = 1{,}237x10^{-6}$ s

$v = 0{,}6964$ m.s^{-1}

Faixa a evitar (Di Bernardo e Dantas, 2005): $7{,}8x10^{-4} < \eta < 1{,}2X10^{-3}$ μm

A comparação com a faixa a ser evitada mostra que em ambas as seções o valor de η está na parte permitida da faixa.

Como se verifica, os valores são bastante pequenos para η e τ e para v, menores que os obtidos nos cálculos anteriores. Ambos ($\eta = 4{,}361x10^{-9}$m e $\eta = 8{,}613x10^{-7}$ m) estão fora da faixa que se deve evitar, indicativo de que a mistura é adequada.

Adicionalmente, ao se analisar os dados obtidos nos experimentos, um fator que se mostrou de influência foi o da evaporação. A literatura valoriza esse aspecto e cita que cerca de 75% de óleo cru vazado no mar podem evaporar-se após poucos dias de um derramamento, o mesmo vale para gasolina, embora previsões realizadas para este combustível estivessem abaixo dos reais valores (FINGAS, 1995). Com a evaporação em tão alta taxa pode-se, apesar da mudança no meio, afirmar pelo menos como primeira aproximação, que ela é importante nos derramamentos, ou vazamentos de combustíveis no solo, uma vez que na estrutura da zona não saturada há sempre espaço, representado pelos poros e caminhos existentes, onde este fenômeno pode ocorrer (Figuras 26 a 30).

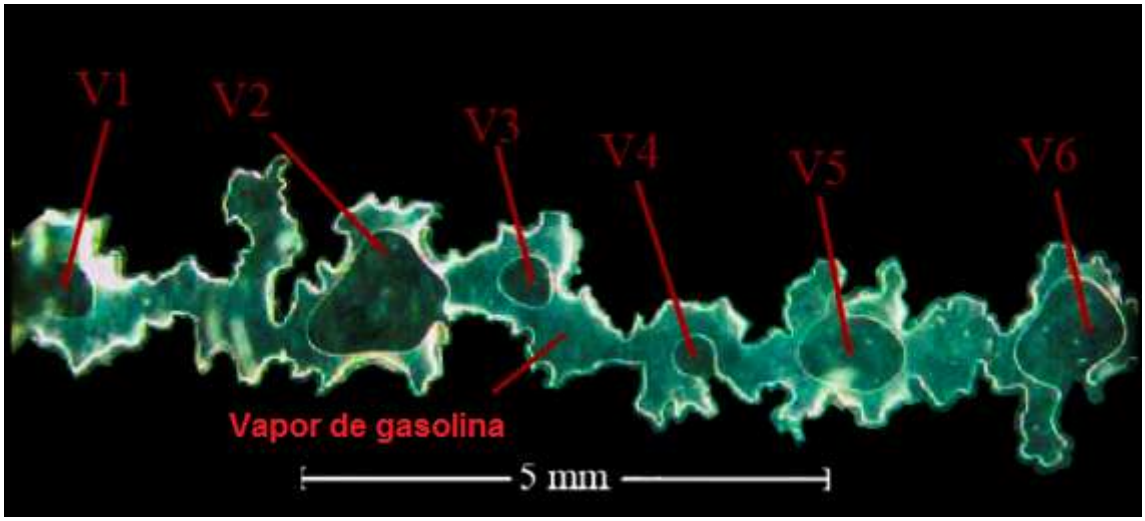

Figura 26 - Tamanho inicial das bolhas utilizadas para cálculo do volume inicial de gasolina para obter a taxa de evaporação.

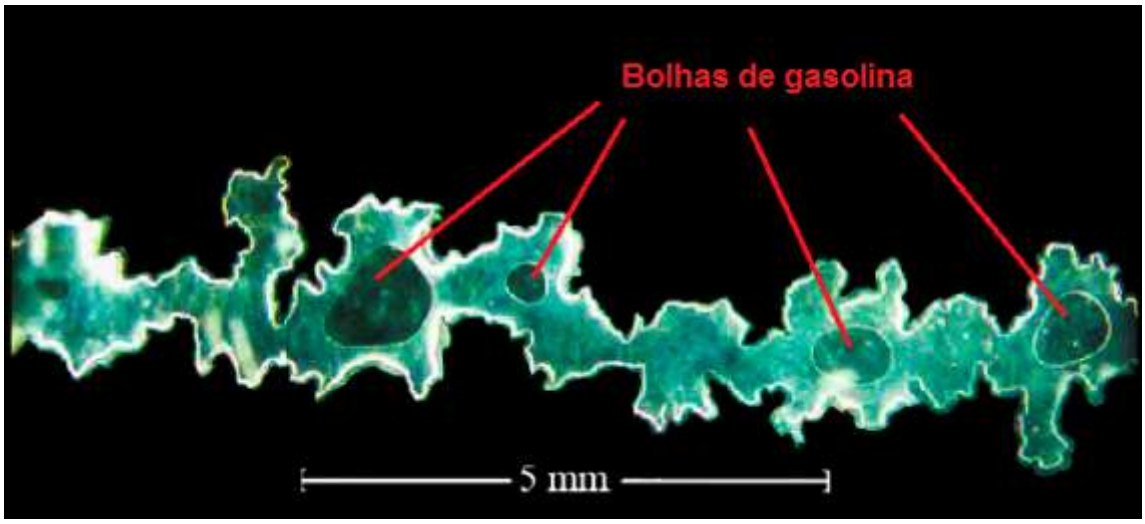

Figura 27 - Decréscimo do tamanho das bolhas de gasolina, decorridos 7s do início do experimento. A bolha correspondente a V4 evaporou-se totalmente nesta figura.

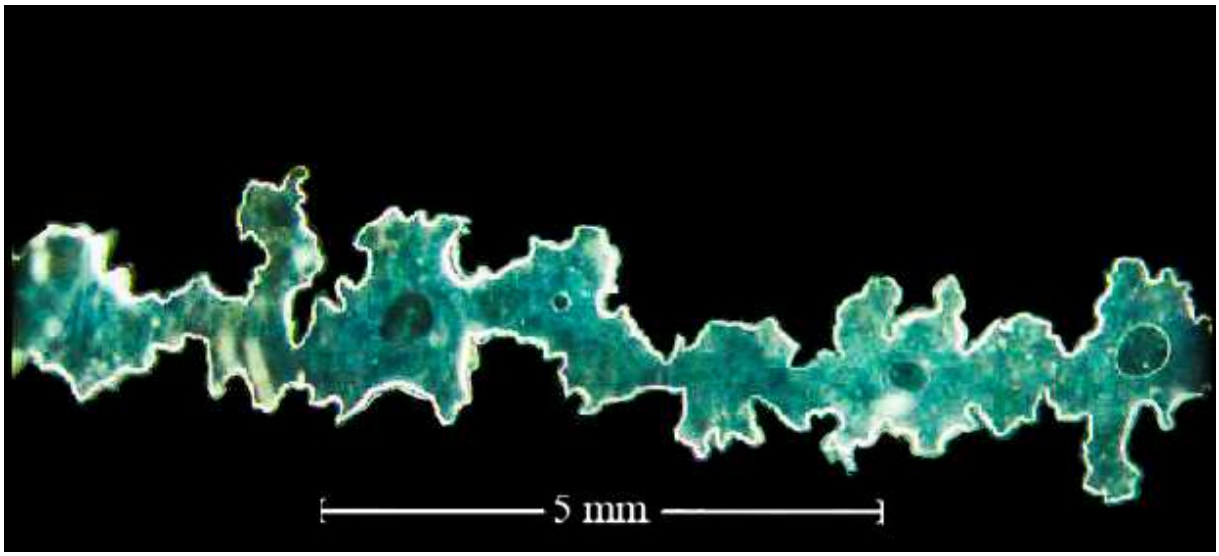

Figura 28 - Registro da diminuição gradativa do tamanho das bolhas de gasolina decorridos 52s do instante da Figura 27. A bolha de volume inicial V1 evaporou-se totalmente nesta foto.

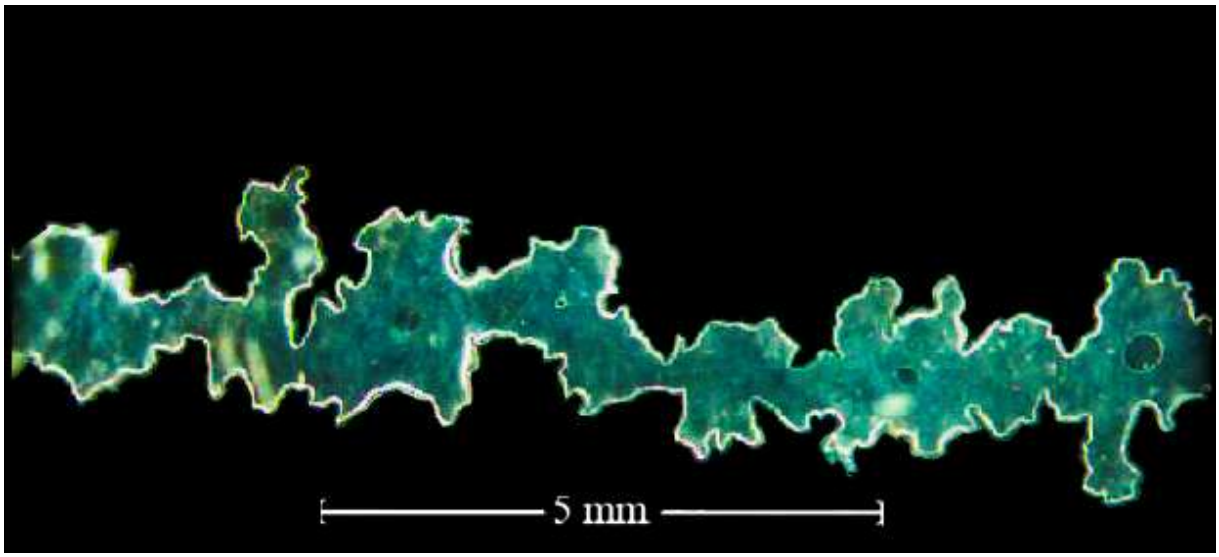

Figura 29 - Decorridos 69 s, as bolha diminuíram bastante seu volume.

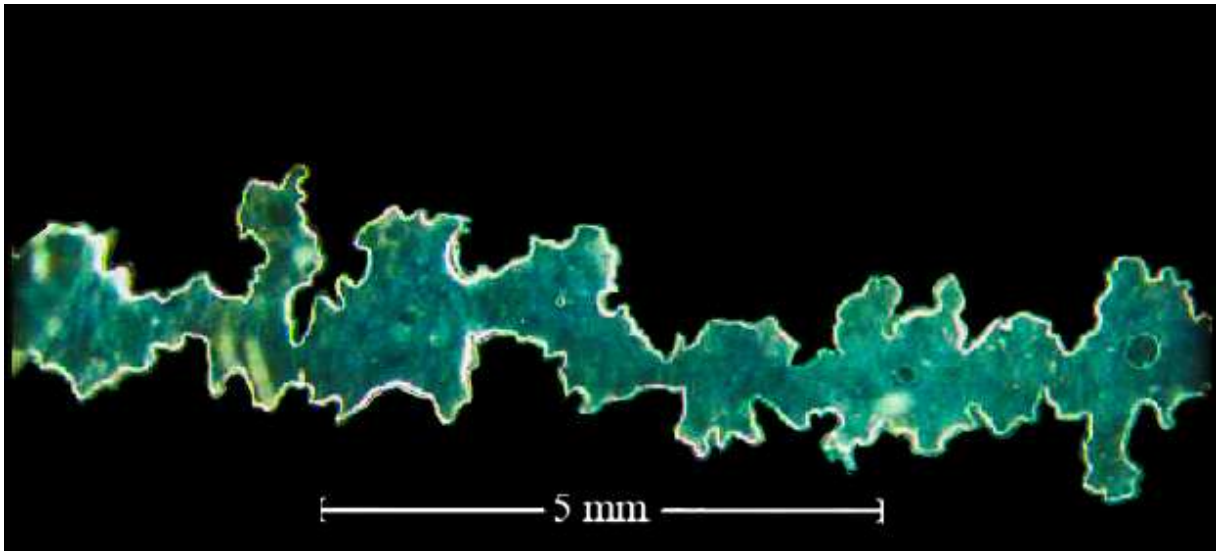

Figura 30 - Foto final desta fase do experimento. A partir desta foto foram calculados os volumes finais de V3, V5 e V6. A bolha de volume V2 evaporou-se totalmente nesta figura.

Com auxílio do programa gráfico *Paint* do *Windows* 7, foram calculadas as áreas das bolhas e considerando-se a profundidade do canal com 60 μm, foram obtidos os volumes das mesmas.

A seguir, determinou-se a massa específica do combustível e obteve-se o valor de ρ_g = 0,746 g.cm^{-3}, média de quatro amostras.

Com o tempo decorrido para que cada bolha atingisse a dimensão final e com a massa específica, obteve-se a massa evaporada por unidade de tempo.

O volume inicial de cada bolha foi calculado por:

$$V_i = h * A_i \qquad (11)$$

$$V_i = 60 * 10^{-4} * A_i$$

V_i = volume de cada bolha (L^3)
h = altura da bolha, considerada como igual a do microcanal (L)
A_i = área de cada bolha projetada no plano horizontal (L^2)

Na equação (6) foram utilizados os valores de V_i, volume inicial de cada bolha, em cm^3, h, altura do microcanal em cm e A_i, área inicial de cada bolha, em cm^2.

O volume final foi zero nos casos em que toda a gasolina evaporou, ou em caso contrário, V'_i, calculado por:

$$V'_i = 60 * 10^{-4} * A'_i$$

Sendo V'_i em cm^3, e A'_i a área final de cada bolha, em cm^2.

Calculados os valores a partir da Figura 26, construiu-se a Tabela 1:

Tabela 1 – Valores de volume em cm^3, tempo de vida (s) e massa (g) para cada bolha existente no microcanal.

	V_1	V_2	V_3	V_4	V_5	V_6
Volume inicial (cm^3)	$1{,}613 \times 10^{-6}$	$5{,}052 \times 10^{-6}$	$1{,}333 \times 10^{-6}$	$9{,}254 \times 10^{-7}$	$4{,}643 \times 10^{-6}$	$5{,}510 \times 10^{-6}$
Volume final (cm^3)	0	0	0	0	$1{,}792 \times 10^{-7}$	$5{,}923 \times 10^{-7}$
Tempo (s) = Δt	52	79	79	7	79	79
Massa (g) = $[\rho_g \cdot \Delta V]$	$1{,}185 \times 10^{-6}$	$3{,}711 \times 10^{-6}$	$9{,}792 \times 10^{-7}$	$6{,}800 \times 10^{-7}$	$3{,}279 \times 10^{-6}$	$2{,}654 \times 10^{-6}$
Taxa de evaporação (g/s) = $[\rho_g \cdot \Delta V] \cdot \Delta t^{-1}$	$2{,}279 \times 10^{-8}$	$4{,}700 \times 10^{-8}$	$1{,}240 \times 10^{-8}$	$9{,}711 \times 10^{-8}$	$4{,}151 \times 10^{-8}$	$3{,}359 \times 10^{-8}$
Taxa de evaporação (g/h)	$8{,}204 \times 10^{-5}$	$1{,}692 \times 10^{-4}$	$4{,}464 \times 10^{-5}$	$3{,}496 \times 10^{-4}$	$1{,}494 \times 10^{-4}$	$1{,}209 \times 10^{-4}$

Arthurs et al. (1995), em seus experimentos de laboratório com gasolina sintética, apresentaram dados de evaporação obtidos em amostras secas com ar. Cada amostra era formada por um dos seguintes solos: areia; argila arenosa, ou argila siltosa. Os dados publicados de seus experimentos, Tabela 2, permitem que se calcule a taxa de evaporação em cada tipo de solo usado por eles, como mostrado na Tabela 3.

Tabela 2 - Valores de evaporação de gasolina no solo, obtidos por Arthurs et al. (1995)

Solos	Capacidade de retenção (g gasolina / g solo	Capacidade de retenção (g gasolina / g solo (80%)	Evaporação (40%)	Δt (h)		
				Global	Profundidades	
					50mm	200mm
AREIA	0,068	5,440E-02	2,176E-02	6	0.88	16
ARGILA ARENOSA	0,170	1,360E-01	5,440E-02	160	110	200
ARGILA SILTOSA	0,238	1,904E-01	7,616E-02	240	200	280

Tabela 3 – Taxas de evaporação de gasolina, em g/h, no total e em duas profundidades do solo no experimento realizado por Arthurs et al, (1995)

	Geral	a 50mm	a 200mm
AREIA	3,63E-03	2,47E-02	1,36E-03
ARGILA ARENOSA	3,40E-04	4,95E-04	2,72E-04
ARGILA SILTOSA	3,17E-04	3,81E-04	2,72E-04

Os valores mostrados na Tabela 1, comparados individualmente com os da Tabela 3, revelam que as taxas de evaporação são da mesma ordem de grandeza que os obtidos em laboratório, com solos reais. Portanto o microcanal pode ser usado na representação da realidade no campo, pois dela se aproxima, pelo menos nas condições analisadas neste trabalho de pesquisa.

O experimento deste trabalho de pesquisa indica que na ocorrência de vazamento ou derramamento de gasolina, a remediação deve ser feita de imediato, para evitar

que o combustível atinja o aquífero (Arthurs et al., 1995), mas depois de decorrido algum tempo, uma vez cessado o vazamento, além da contaminação das águas já poder ter ocorrido, haverá evaporação da gasolina contida nos poros e canais do solo e o problema passa a ser o da contaminação do ar.

Foi observado nos experimentos, que uma vez que cesse a vazão de gasolina, imediatamente inicia-se a evaporação, cujos vapores formados tendem a sair pelo caminho livre que encontram à frente, no microcanal. O correto tratamento do solo, por exemplo, com colocação de cobertura removível e com sucção dos vapores (Arthurs et al., 1995), permite que a um custo relativamente baixo se possa evitar a contaminação do ar, ao mesmo tempo em que por meio da evaporação do combustível, o solo também seja remediado e assim evite ou pelo menos diminua a probabilidade ou a intensidade de uma contaminação do aquífero. O uso de microcanal ajustado à aplicação local, pela reprodução das características do solo, é uma ferramenta de grande valia na avaliação prévia deste tipo de tratamento, caso a remediação não se dê de imediato.

Li,Y. et al. (2004) apresentaram uma curva de evaporação para a gasolina, cuja especificação não é fornecida. Os pesquisadores verificaram que este combustível evaporou em quatro solos reais, cerca de 60% nos primeiros minutos. A equação desta curva é:

$$\%\,\mathbf{gasolina\ evaporada} = \mathbf{15,415\,ln(t) - 21,93} \qquad (13)$$

Na qual (t) é em minutos. R^2 resultou igual a 0,9831 para este ajuste de curva.
Aplicada a 60%, resulta t = 12 minutos, aproximadamente. Este resultado indica que o fenômeno ocorre rapidamente e o desvio observado no experimento do microcanal pode ser atribuído à diferente composição ou formato dos canais do solo.

Todavia, Zalidis et al., (1991) calcularam o tempo de vida dos compostos BTEX, que são compostos presentes na gasolina, em solo argilo arenoso, na zona vadosa, que são ilustrados na Tabela 4:

Tabela 4 - Tempo de vida de compostos na zona vadosa de solo argilo-arenoso (Zalidis et al., 1991)

Composto	Tempo de vida (dias)
Benzeno	430
Tolueno	1540
Etilbenzeno	4670
m-p-xileno	6020
o-xileno	4870

Estes autores recomendaram cuidado na utilização dos resultados. Mesmo com a devida cautela, por ter o tempo de vida dessa magnitude, é de se esperar que, pelo menos, os compostos da gasolina, citados na Tabela 4, possam servir de fonte secundária para o aquífero, o que parece não estar em completa concordância com Fingas (2004) e nem com o encontrado na presente tese, no qual a evaporação ocorre de imediato.

Há que se comentar que o tempo de vida de um composto (como na Tabela 6) não significa que ele não evapore em certa quantidade durante todo o processo, mas apenas, que ao chegar ao tempo de vida, uma parte significativa, se não o todo, evaporou. Igualmente, há que se considerar que os compostos constantes da Tabela 6 são característicos da gasolina, embora possam estar presentes no óleo diesel. Para Zalidis et al. (1991), os três últimos compostos podem permanecer como fonte secundária, mais de 10 anos.

Nos experimentos desta tese, a gasolina foi totalmente removida, logo na primeira lavagem (Figura 31 e Figura 32).

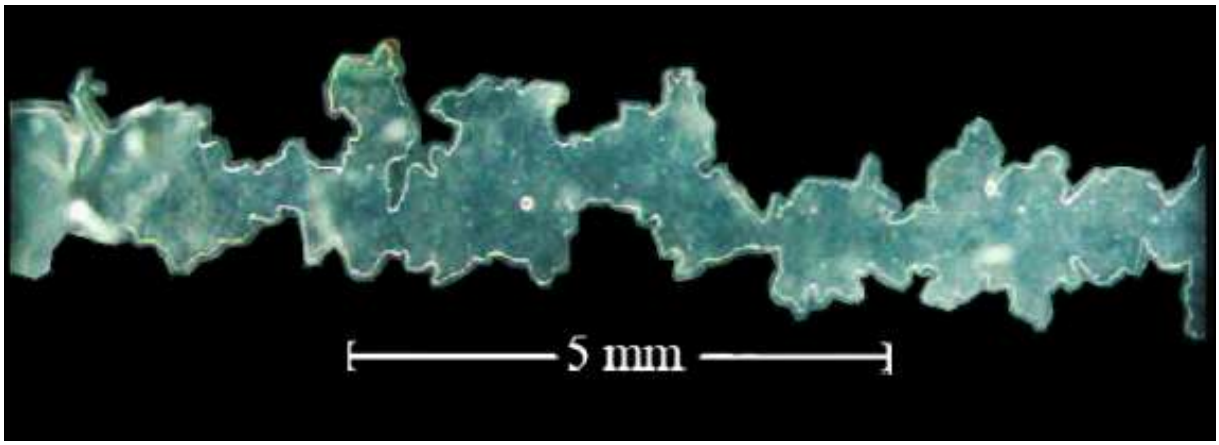

Figura 31 - Microcanal saturado de gasolina.

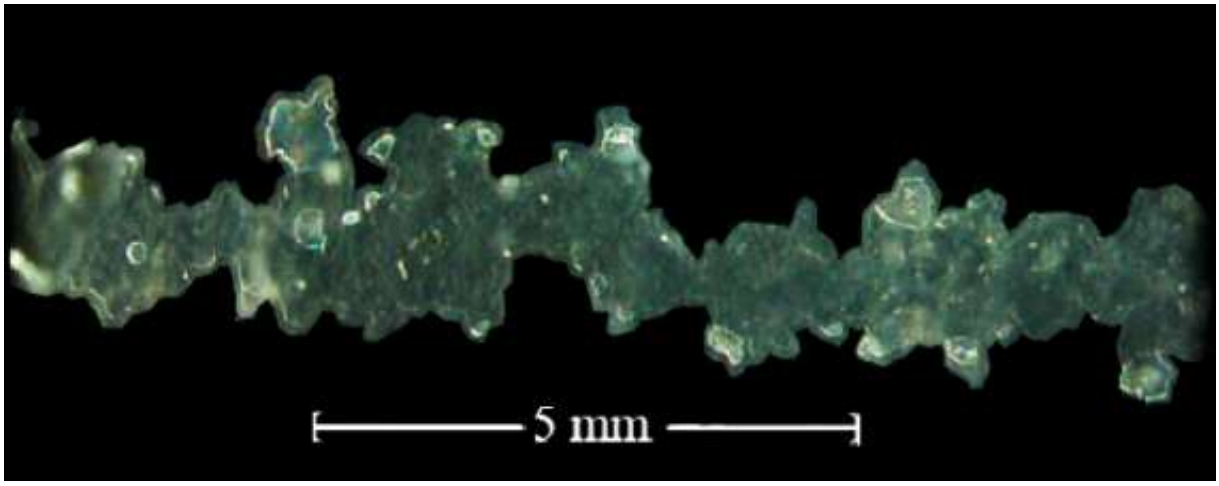

Figura 32 - Microcanal sem gasolina após a primeira lavagem com a injeção de água.

Neste experimento, foi utilizado um microcanal de perfil realístico, isto é, uma reprodução do perfil de um canal existente no solo na zona não saturada, enquanto que Oliveira (1997) usou um modelo com esferas de vidro, portanto, um formato não realístico. O resultado da lavagem, por ele obtido, foi o da completa remoção, após a utilização de 2 volumes de poro. Dado bastante diferente do obtido por Jeong et al.(2000) com a utilização de lavagem por diversos fluidos: água, gás, surfactante e espuma de surfactante, este último o de maior remoção, com lavagem por meio de 25 volumes de poros. Repete-se, que nos experimentos da presente tese a gasolina foi totalmente removida.

5.3 EXPERIMENTOS COM BIODIESEL B100

Admitindo-se a mesma velocidade de movimentação para a água e a gasolina, uma vez que as vazões foram as mesmas e não houve mudança na área transversal do microcanal, o número de capilaridade calculado pela equação (2) :

$$N_{Ca} = \frac{v' * \mu}{\sigma}$$

Na qual:

$v' = 0{,}00223\ cm.s^{-1} = 2{,}23x10^{-5}\ m.\ s^{-1}$

$\mu = 7{,}16x10^{-3}\ kg.m^{-1}s^{-1}$ (ou $N.s.m^{-2}$) (SOUZA et al., 2007)

$\sigma = 0{,}0306\ N.m^{-1}$ (SOUZA et al., 2007)

Resulta:

$NC_a = 5{,}22x10^{-6}$

Valor que revela que as forças capilares dominam o escoamento.

A seguir apresentam-se os valores das grandezas, segundo a teoria de microescalas de Kolmogórov, para os vórtices, quais sejam: o tamanho, a duração e a velocidade deles.

Considerem-se:

$v' = 2{,}23x10^{-5}\ m.s^{-1}$

$\upsilon = 4{,}192x10^{-6}\ m^2.s^{-1}$

$Q = 5{,}67x10^{-9}\ m^3.s^{-1}$

Velocidade calculada no ponto de dimensão 2 μm $v' = 47{,}25\ m.s^{-1}$

$Re = vd/\upsilon$

$Re = [47,25x(2,0x10^{-6})/4,192x10^{-6}]$

$Re = 23$

$f = 64/Re$

$f = 2,839$

$\varepsilon = (32xfxQ^3)/(\pi^3xD^7)$

$\varepsilon = 4,173x10^{15}$ J/kg,

Resultaram por meio das equações (6) a (10):

$\eta = 1,153x10^{-8}$ m

$\tau = 3,169x10^{-11}$ s

$v = 364$ m.s^{-1}

Vê-se que o aumento grande, de cerca de sete vezes, na viscosidade cinemática do fluido, em comparação com a gasolina, redundou em um tamanho de vórtice de aproximadamente 2,6 vezes maior e uma velocidade tangencial com o mesmo aumento.

Para a seção de dimensão 41 μm, tem-se:

$\upsilon = 4,192x10^{-6}$ m^2.s^{-1}

$Q = 5,67x10^{-9}$ m^3.s^{-1}

Velocidade calculada no ponto de dimensão 41 μm $v' = 2,305$ m.s^{-1}

$Re = vd/\upsilon$

$Re = [2,305x(41x10^{-6})/4,192x10^{-6}]$

$Re = 22,54$

$f = 64/Re$

$f = 2,839$

$\varepsilon = (32xfxQ^3)/(\pi^3xD^7)$

$\varepsilon = 2{,}742x10^6$ J/kg,

Resultam então:

$\eta = 2{,}277x10^{-6}$ m

$\tau = 1{,}236x10^{-6}$ s

$v = 1{,}841m.s^{-1}$

Faixa a evitar (Di Bernardo e Dantas, 2005): $7{,}8x10^{-4} < \eta < 1{,}2X10^{-3}$ μm

A comparação com a faixa a ser evitada mostra que em ambas as seções o valor de η está na parte permitida da faixa.

Estes cálculos servem para mostrar as diferenças entre os comportamentos físicos dos diversos combustíveis e do mesmo combustível em diferentes situações, deve-se considerar, no entanto que o biodiesel é um combustível novo e que por isso, ainda hoje não é plenamente entendida sua influência no solo (Lapinskiene, et al., 2005).

Na Figura 33, o biodiesel que estava sendo injetado no microcanal, começa a aparecer à direita da foto e prossegue por onde havia ar. É possível perceber-se isto, pela perda de contraste nessa região da foto, o que impede de delimitar nitidamente o contorno do microcanal.

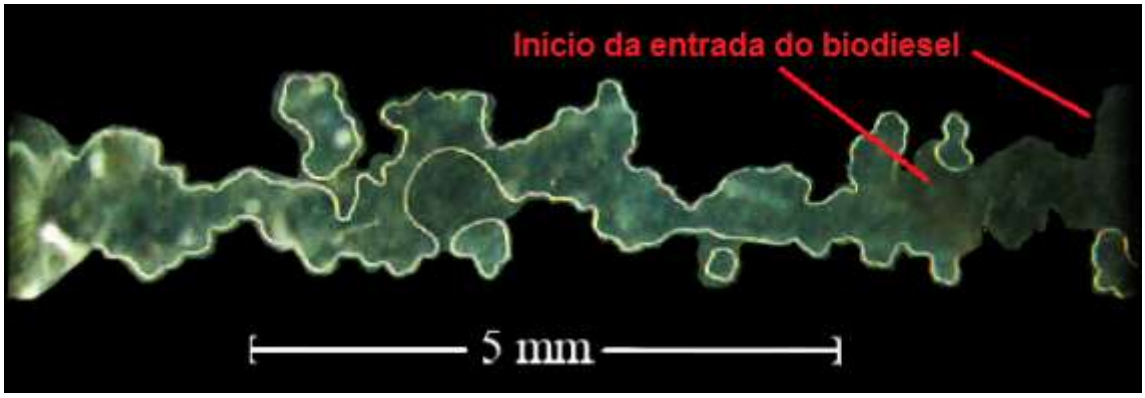

Figura 33 - O biodiesel começa a aparecer no campo visual do microcanal, à direita, onde o contorno do microcanal começa a desaparecer.

Na Figura 34 aparece a água injetada, que escoa por onde tinha passado o biodiesel, entretanto o combustível residual inicial não foi removido.

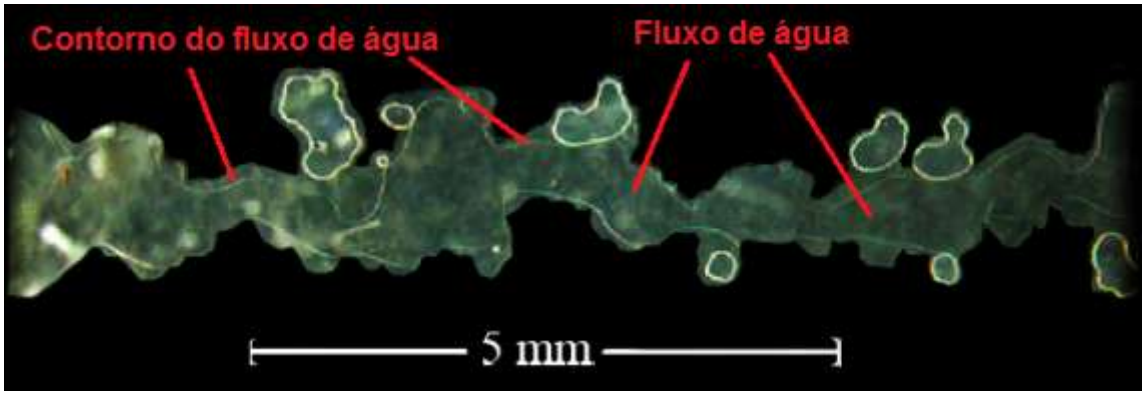

Figura 34 - É possível ver o fluxo de água no centro do microcanal e se consegue distinguir o contorno desse fluxo.

Comparativamente à gasolina, o biodiesel apresenta comportamento bastante diferente. Ele fica parcialmente retido nos poros do microcanal e a eventual água de chuva só remove o combustível que escoou pelos locais onde se tinha o ar.

Esta situação é de certa forma, ambientalmente favorável, pois o aquífero não receberá por este mecanismo, toda a carga poluidora. A contaminação, se ocorrer, será por via direta, pelo volume lançado. O solo, no entanto, ficará contaminado até que o biodiesel consiga movimentar-se por gravidade, ou alternativamente, seja biodegradado, o que ocorre com grande facilidade (Lapinskiene et al., 2006). Estes autores ressaltam que a influência do biodiesel no solo não é ainda totalmente compreendida embora afirmem que não se trata de um produto tóxico, pelo menos até a concentração de 12% em massa, enquanto que o diesel a 3% já apresenta toxicidade. O biodiesel retido nos poros pode ser degradado, tanto anaerobiamente (LAPINSKIENE, et al., 2006) quanto aerobiamente (SOARES et al., 2009). Todavia, há que se estar atento, pois este combustível pode inibir a vida microbiana (HAWROT-PAW; MARTYNUS, 2011).

Para verificar o comportamento do biodiesel com relação ao tipo de fluxo associado, foi feito paralelamente um experimento, no qual o microcanal ficou cheio de ar, por

meio de lavagem com água ultrapura, secagem com nitrogênio ultrapuro e repouso por uma hora, seguido de injeção de biodiesel B100 à vazão de 0,02 $\mu L.s^{-1}$.

A injeção do combustível produziu, inicialmente, um fluxo de ar, que certamente ajudou a melhorar a limpeza do sistema e o preparou para receber o fluido de interesse desta fase. A frente do fluxo de ar do tipo *plug* foi utilizada nas imagens e vídeo para calcular a velocidade média do fluxo, que resultou igual a 0,11 $cm.s^{-1}$. O conjunto das medições efetuadas é apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores de velocidade média para o fluxo de biodiesel B100 no microcanal, com vazão de 0,02$\mu L.s^{-1}$.

Observações	1	2	3	4	5	6	7
Velocidade ($cm.s^{-1}$)	0,11	0,14	0,20	0,16	0,16	0,14	0,11

A velocidade média calculada resultou v_m = 0,146$cm.s^{-1}$, com desvio padrão s = 0,032. O valor máximo obtido para a velocidade foi de 0,20 $cm.s^{-1}$ e o mínimo, 0,11 $cm.s^{-1}$.

À exceção da observação 7, todas as demais apresentaram bolhas de ar, com forma circular, com dimensão pequena comparada às demais observações e pouco variaram com a velocidade que esteve na faixa de 0,11 $cm.s^{-1}$ a 0,20 $cm.s^{-1}$. Nas observações 3 a 6, as velocidades se apresentaram entre 0,20 $cm.s^{-1}$ e 0,14 $cm.s^{-1}$, que correspondem a velocidades altas, típicas de escoamentos verticais em meios bastante porosos. Na observação 7, a velocidade foi a menor deste experimento e se pode ver que o tamanho da bolha de ar foi o maior do experimento. A Tabela 6 sumariza os resultados obtidos para o tamanho das bolhas de ar, com base na análise de imagens para mensuração dos valores.

A mensuração da velocidade e do tamanho das bolhas de ar foi feita em sete ocasiões, denominadas “Observações” nas Tabelas 5 e 6 a seguir:

Tabela 6 - Tamanho das bolhas de ar, em cm, para o fluxo de biodiesel B100 no microcanal, com vazão de 0,02 $\mu L.s^{-1}$.

Observações	1	2	3	4	5	6	7
Tamanho longitudinal	-	-	0,054	0,045	0,055	0,039	0,205

Estes valores são concordantes com os achados de Zhao e Middelberg (2011), derivados de seus experimentos e aqui adaptados, em especial, a observação de número 7, que apresenta o menor valor de velocidade e o maior tamanho de bolhas de ar. Estes pesquisadores utilizaram-se do número de capilaridade, que pode ser representado pela dimensão longitudinal, neste caso, uma vez que os fluidos envolvidos são sempre os mesmos, quais sejam, biodiesel B100 e ar.

5.4 EXPERIMENTOS COM ÓLEO DIESEL S10

É necessário citar que dados a respeito do comportamento do diesel no solo são mais escassos do que para outros combustíveis, uma vez que o diesel é uma mistura de hidrocarbonetos semi-voláteis de pontos de destilação diferentes (LI et al., 2004). Esses dados são levantados para suprir necessidades de entendimento dos fenômenos que ocorrem nos poros do solo, sendo esses que estão em estreita relação com a volatilidade. Ressaltam estes autores que há dificuldades inerentes ao estudo dos fenômenos a que é submetido este combustível no solo, devido à existência dos diversos hidrocarbonetos na composição do produto, mas que, apesar disso e principalmente por isso, é preciso levar em conta que impõem riscos à saúde e à segurança. A volatilidade do óleo diesel atinge 50% da quantidade inicial depois de 120 dias para amostras submetidas à ventilação e 29% para aquelas ao abrigo de ventilação (KROENING et al., 2001). Esta constatação indica dois aspectos importantes: primeiro, que existem problemas de saúde e segurança, mormente no Brasil, onde o óleo diesel tem um ponto de fulgor mais baixo que o dos demais países, portanto volatiliza-se um pouco mais facilmente; segundo, que da mesma forma que para a gasolina, embora com menor eficiência, a alternativa de

volatilização possa ser considerada um meio de remediação para a contaminação do solo, pelo menos para a parte mais volátil do combustível, desde que empregada com os devidos cuidados e com o conhecimento de que evaporada a parte mais volátil, o que resta são hidrocarbonetos bem menos voláteis e para estes a alternativa de volatilização não é de grande utilidade.

Fingas (2004) produziu uma equação matemática simples que permite o cálculo da porcentagem de hidrocarbonetos evaporada. Todavia, para o caso do óleo diesel brasileiro, só se aplica ao S500, com 500 ppm de enxofre, por ser o único que tem tanto a temperatura inicial de destilação abaixo de 180ºC, quanto a temperatura correspondente à destilação dos primeiros 5% do combustível, ressalte-se que o óleo diesel utilizado neste experimento foi o S10, com 10 ppm de enxofre, a ser futuramente disponibilizado para abastecimento da frota de veículos do Brasil.

A equação é:

$$\%\,\mathbf{Evaporada} = \mathbf{0,165}(\%\mathbf{D'}) * \mathbf{ln}(\mathbf{t}) \qquad (14)$$

Na qual D é a porcentagem destilada a 180ºC e t é o tempo em minutos.

Como cálculo aproximado, para o caso do microcanal, a porcentagem evaporada seria dada pela equação a seguir, considerada D’ = 5%, que é a porcentagem limite da primeira faixa de destilação do óleo diesel, utilizado na pesquisa:

$$\%\mathbf{Evaporada} = \mathbf{0,825} * \mathbf{ln}(\mathbf{t}) \qquad (15)$$

com a qual se constrói o gráfico da Figura 35:

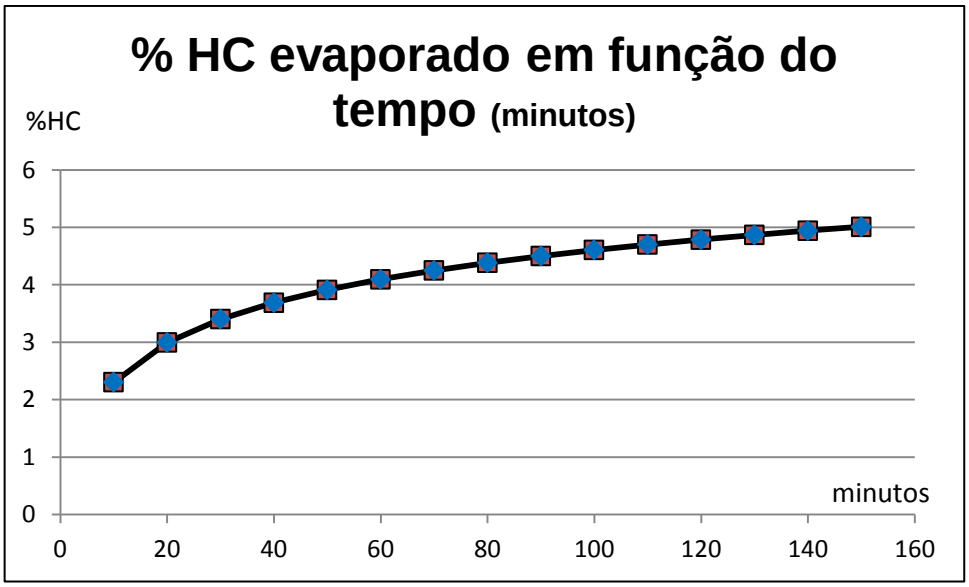

Figura 35 - Gráfico da porcentagem de óleo diesel evaporado em função do tempo em minutos (Baseado em Fingas, 2004).

Da Figura 35 vê-se que para atingir 5% de evaporação seriam necessários 150 minutos, o que faz o diesel diferir da gasolina, uma vez que esta começou a evaporar imediatamente após a interrupção da injeção.

Vale ainda ressaltar que Merv (1997)[7], citado por LI et al (2004), afirma que a volatilização da gasolina obedece a uma lei logarítmica, tanto quanto muitos outros óleos mencionados em diversas publicações.

Comparativamente à gasolina, o óleo diesel apresenta volatilização menor e característica de fluir com líquido e vapor em conjunto, ao passo que a gasolina apresenta a fase vapor apenas quando a vazão do líquido cessa. Esta última mostrou-se um contaminante com menor potencial poluidor por solubilização como fonte secundária de contaminação de longo prazo.

A foto da Figura 36, feita no início do experimento, mostra o trecho do microcanal utilizado. Neste instante, ele continha ar. Em seguida, injetou-se óleo diesel e

[7] Merv F. F. , Studies on the evaporation of crude oil and petroleum products: The relationship between evaporation rate and time. **Journal of Hazardous Materials**, v. 56, p. 227-236, 1997.

posteriormente injetou-se água, cada uma destas situações foi registrada nas fotos das Figuras 37 a 39.

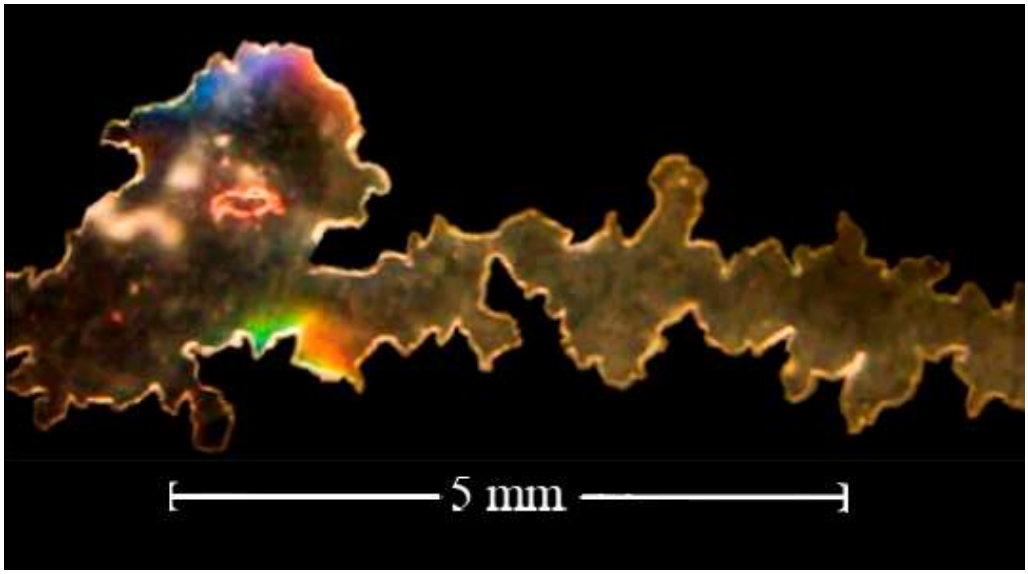

Figura 36 - Foto do trecho do microcanal, cheio de ar, utilizado no experimento com diesel.

A foto da Figura 37 foi feita após a injeção de diesel e nela pode-se notar a presença de vapores de diesel, que precedem a passagem do líquido.

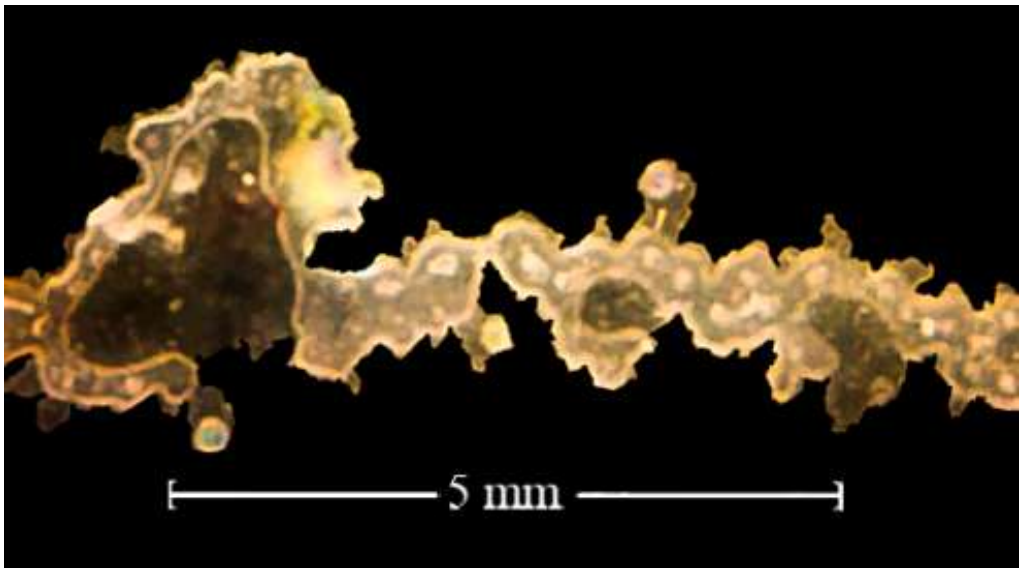

Figura 37 - Vapor de diesel, diesel e ar no microcanal.

A foto a seguir, Figura 38, foi tirada para registrar o fluxo de diesel, que aparece tanto na fase líquida quanto na de vapor. Esta foto demonstra que ambas as fases convivem durante a existência do fluxo e que, portanto o diesel não preenche todo o espaço disponível, o que pode representar na natureza a possibilidade da existência de vapor de diesel, diesel líquido e ar, o que permite a degradação do combustível tanto na via aeróbia (Cross et al., 2006) quanto na via anaeróbia (Jϕrgensen et al., 2000; Mohan et al., 2006). O fato de existir uma fase de óleo diesel nos poros e canalículos do solo permite afirmar que esta mistura de hidrocarbonetos pode, por ação da capilaridade, ascender no solo (Arthurs et al., 1995, van der Heul, 2009, Smith, 2010, McGenity et al., 2012), ou pelo menos até a franja capilar.

O trabalho de Li et al. (2004) apoia o resultado obtido no presente experimento, com respeito à volatilização do óleo diesel, pois estes pesquisadores estabeleceram uma curva de porcentagem volatilizada em massa para gasolina e para o óleo diesel. A curva para a gasolina foi logarítmica com 100% de volatilização para pouco mais de 4000 minutos. A curva para o óleo diesel, que segundo os pesquisadores, mais se ajustou aos dados que obtiveram, foi a potencial, que forneceu para pouco mais de 8000 minutos, a porcentagem evaporada em massa, de aproximadamente 10%, ou seja, a gasolina evapora muito mais rapidamente que o diesel.

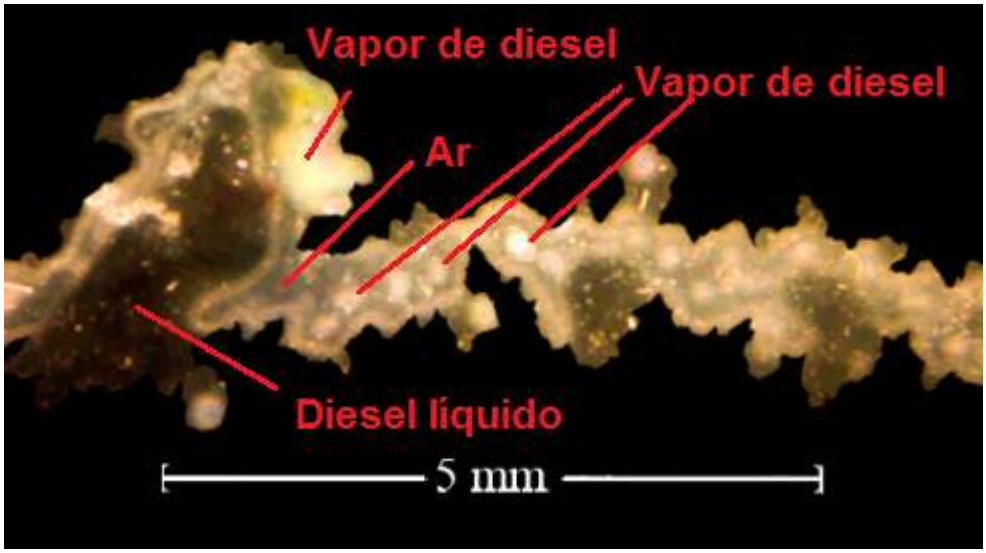

Figura 38 - Vapor de diesel, diesel líquido e ar no microcanal em fluxo difásico contínuo.

O óleo diesel líquido não preenche todo o espaço do microcanal, o vapor de diesel ocupa parte do volume disponível. A água, ao encontrar-se no canalículo do solo, como mostra a foto da Figura 36, ocupa o espaço de menor resistência, que é justamente onde se encontra o vapor de diesel e ar. Disto decorre que a água da chuva não lava o óleo diesel líquido que contamina o solo, mas retira apenas os vapores de óleo diesel presentes.

Esta mesma figura indica que não há formação de “pescoço”, ou menisco como o que foi apresentado na Figura 2.

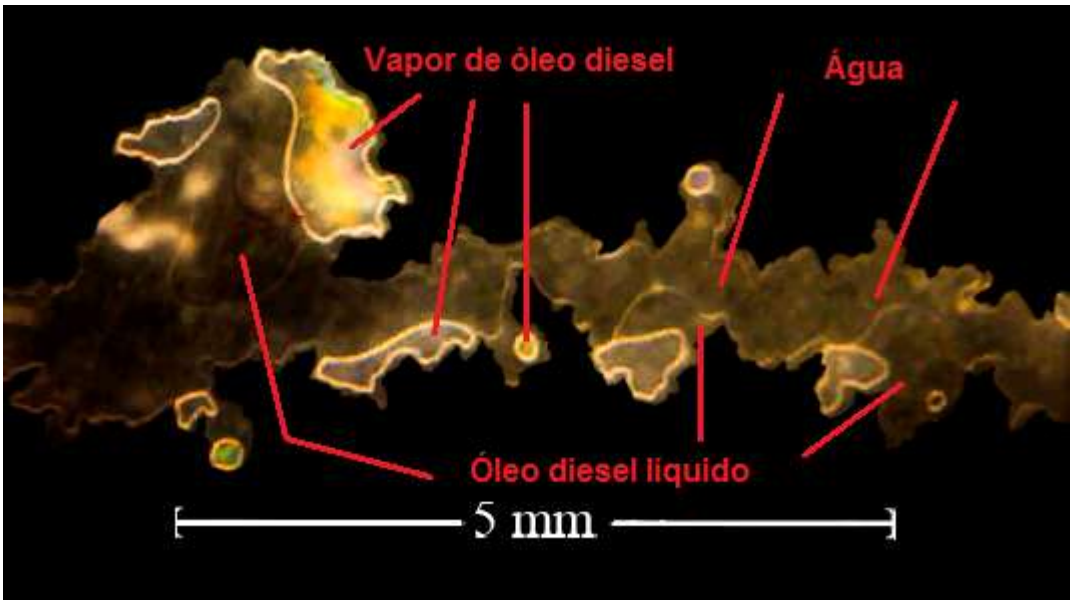

Figura 39 - Diesel líquido, vapor de diesel e fluxo de água no centro do canal.

Um fato digno de se ressaltar ocorreu em um dos experimentos de injeção de óleo diesel. Inicialmente, o microcanal estava cheio de ar. Em seguida, foi injetado o combustível, que fluía da esquerda para a direita, o que provocou o deslocamento da mistura ar e vapor de diesel no mesmo sentido. Repentinamente, observou-se o refluxo desta mistura (Figura 39). Provavelmente, a causa do refluxo tenha sido uma restrição severa à frente.

A explicação sugerida para o fenômeno foi que o óleo diesel ao escoar pelo microcanal comprimia o ar que existia à sua frente devido à restrição severa que havia mais adiante no fluxo. Aparentemente, quando a pressão a que o ar estava submetido alcançou um valor tal, que permitiu vencer a força de coesão da superfície formada pelas moléculas constituintes das substâncias que compunham o óleo diesel, esta se rompeu e ofereceu como alternativa de menor resistência ao fluxo de ar, o caminho inverso ao do fluxo de óleo diesel.

Existe uma correspondência desta situação com a que ocorre em um bebedouro com o recipiente que contém a água no topo, vertical e com saída para baixo. Quando se retira água, uma bolha de ar sobe por ação de outras forças de pressão para o recipiente. Embora o exemplo seja de pouca exatidão, serve para demonstrar o que fisicamente ocorreu no microcanal quando foi tomada a foto da Figura 40.

Se tal fenômeno ocorrer no solo contaminado, os componentes voláteis do diesel não serão biodegradados, pois o ar necessário à degradação estará no centro do fluxo e os micro-organismos responsáveis pela degradação estarão na parte externa do mesmo fluxo, sem contato com o oxigênio do ar.

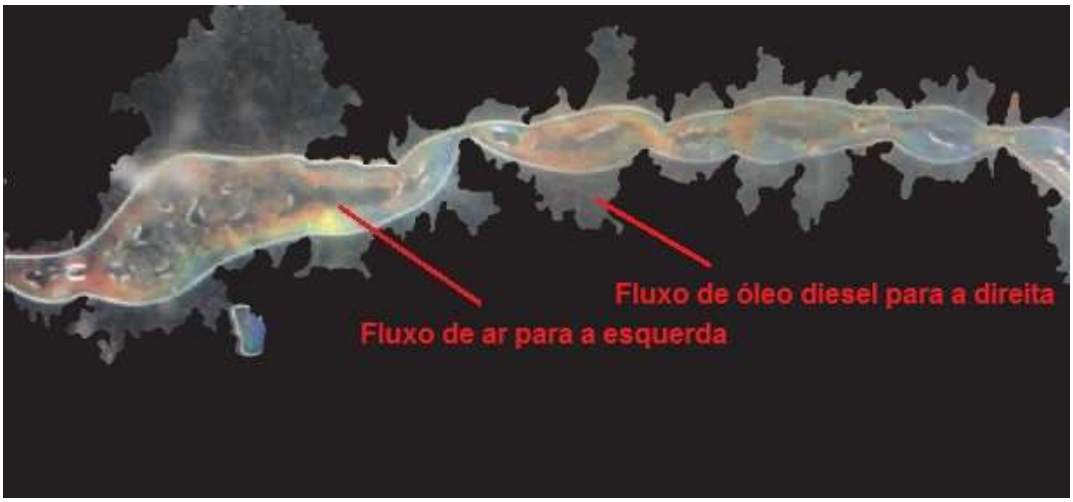

Figura 40 – Refluxo de ar pelo meio do caudal de óleo diesel injetado.

A fim de tornar este tópico similar em conteúdo, aos anteriores, apresentam-se a seguir os cálculos do número de capilaridade e das grandezas relacionadas à Teoria das Microescalas de Kolmogórov.

v' = 0,00223 $cm.s^{-1}$ = $2,23x10^{-5}$ $m.s^{-1}$
μ = $1,9818x10^{-3}$ $N.s.m^{-2}$ [8]
σ = $2,78x10^{-1}$ $N.m^{-1}$ [9]

que aplicados à equação (2):

$$N_{Ca} = \frac{v' * \mu}{\sigma}$$

Fornecem:

N_{Ca} = $1,589x10^{-7}$.

Valor que revela que as forças capilares dominam o escoamento.

Considerados, para o cálculo dos valores da teoria de microescalas de Kolmogórov, para a dimensão de 2 μm.:

υ =$2,4x10^{-6}$ $m^2.s^{-1}$ [10]
Q = $5,67x10^{-9}$ $m^3.s^{-1}$
Velocidade calculada para a dimensão de 2 μm v´= 47,25 $m.s^{-1}$

Re = vd/υ
Re = [47,25x($2x10^{-6}$)/$2,4x10^{-6}$]
Re = 39,38

---

[8] Schwab, A. W. et al. Fuel, vol 66, oct 1987, p.1375.
[9] Suh, H.K.;Lee,C.S. International Journal of Heat and Fluid Flow, vol 29, Issue 4, Aug 2008,p.1001-1009
[10] Schwab, A.W. Fuel, vol 66, Oct 1987 p. 1375

$f = 64/Re$

$f = 1,625$

$\varepsilon = (32xfxQ^3)/(\pi^3xD^7)$

$\varepsilon = 2,389x10^{15}$ J/kg,

Resultam então:

$\eta = 2,277x10^{-6}$ m

$\tau = 1,236x10^{-6}$ s

$v = 1,841m.s^{-1}$

Resultam por meio das equações (6) a (11):

$\eta = 8,722x10^{-9}$ m

$\tau = 3,17x10^{-11}$ s

$v = 275\ m.s^{-1}$

Velocidade calculada para a dimensão de 41 μm $v' = 2,305\ m.s^{-1}$

$Re = vd/\upsilon$

$Re = [2,305x(41x10^{-6})/2,4x10^{-6}]$

$Re = 39,38$

$f = 64/Re$

$f = 1,625$

$\varepsilon = (32xfxQ^3)/(\pi^3xD^7)$

$\varepsilon = 1,570x10^{6}$ J/kg,

Resultam então:

$\eta = 1,723x10^{-6}$ m

$\tau = 1,236x10^{-6}$ s

$v = 1,393\ m.s^{-1}$

Faixa a evitar (Di Bernardo e Dantas, 2005): $7{,}8x10^{-4} < \eta < 1{,}2X10^{-3}$ μm

A comparação com a faixa a ser evitada mostra que em ambas as seções o valor de η está na parte permitida da faixa.

A Tabela 7 contém o resumo dos cálculos relacionados à teoria de Kolmogórov

Tabela 7. Resumo dos resultados dos cálculos das variáveis de Kolmogórov

Fluido	Variáveis de Kolmogórov	Dimensão 2 μm	Dimensão 41 μm
Água	η (m)	$5{,}63x10^{-9}$	$1{,}11x10^{-6}$
	τ (s)	$3{,}17x10^{-11}$	$1{,}24x10^{-6}$
	v (m/s)	178	0,899
Gasolina	η (m)	$4{,}361x10^{-9}$	$8{,}613x10^{-7}$
	τ (s)	$3{,}170x10^{-11}$	$1{,}237x10^{-6}$
	v (m/s)	138	0,6964
Biodiesel B100	η (m)	$1{,}153x10^{-8}$	$2{,}277x10^{-6}$
	τ (s)	$3{,}169x10^{-11}$	$1{,}236x10^{-6}$
	v (m/s)	364	1,841
Óleo diesel S10	η (m)	$8{,}722x10^{-9}$	$1{,}723x10^{-6}$
	τ (s)	$3{,}170x10^{-11}$	$1{,}236x10^{-6}$
	v (m/s)	275	1,393

A título de observação e para verificação: $(\eta . \tau)/ \upsilon = 1$, como já anteriormente citado e $(v . \tau) = \eta$.

No que diz respeito às duas dimensões do microcanal – 2 μm e 41 μm, percebe-se que os tamanhos e tempos dos vórtices de 2 μm são pelo menos duas ordens de

grandeza menores que os que se formam na seção de 41 μm. Quanto às velocidades, ocorre o oposto, uma vez que há aumento da área de passagem. Entretanto, observa-se que a mistura é adequada nos dois casos.

6 CONCLUSÕES

O microcanal conforme proposto na presente tese, com representação realística dos canais e poros do solo, é um dispositivo que representa bem os fenômenos que ocorrem na zona vadosa.

O microcanal é um meio eficaz, representativo, de baixo custo e rápido tanto na sua construção como no uso em laboratório.

Cessado o vazamento de gasolina, imediatamente começa a evaporação, o que não ocorre com o diesel.

É possível prever a taxa de evaporação da gasolina no solo com o auxílio do microcanal proposto.

Foi possível observar que não se forma a garganta nos poros sem comunicação.

Nos experimentos com biodiesel e diesel, ficou demonstrado que a água passa por onde o ar e os vapores dos combustíveis estão. Dessa forma, há apenas remoção parcial desses combustíveis.

7 RECOMENDAÇÕES

Recomenda-se que:

- sejam desenvolvidas pesquisas em laboratório com microcanais para avaliar diferentes formas de tratamento de solo na zona vadosa;

- seja verificada a possibilidade de quantificar a contaminação do solo na zona vadosa;

- se estude diferentes formas de melhoria da visualização de imagens;

- sejam estudados dispositivos para detecção *on line* de poluentes tóxicos na entrada e na saída de microcanais;

- sejam realizados mais experimentos com o diesel em seções onde se tenham restrições severas do microcanal, a fim de verificar o refluxo da mistura ar/vapores.

- aprofundar o estudo da influência da dimensão do canal na remoção de contaminantes, tendo por base a Teoria de Kolmogórov.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CITADAS

BALL, B. C. Modelling of soil pores as tubes using gas permeabilities, gas diffusibilities and water release. **Journal of Soil Science**, v. 32, n. 4, p. 465-481, Dec. 1981.

BART-SMITH, H.; BASTAWROSA, A.F.; MUMMA D.R.; EVANSA A.G.; SYPECKB, D.J.; WADLEYB, H.N.G., 1998. Compressive deformation and yielding mechanisms in cellular Al alloys determined using X-ray tomography and surface strain mapping. **Acta Materialia**, v. 46, n. 10, june 1998, p. 3583-3592.

BLEVINS, R. D. **Applied fluid dynamics handbook**, New York, Van Nostrand Company Inc., 1984, 558 p.

BRASIL, Resolução CONAMA nº 273, de 29 de novembro de 2000. Conselho Nacional de Meio Ambiente, Brasília, Distrito Federal, 2000.

BRASIL, Resolução CONAMA. Resolução CONAMA nº 273, de 29 de novembro de 2000.

BRUSSEAU, M. L.; PENG, S.; SCHNAAR G.; MURAO, A. Measuring air−water interfacial areas with x-ray microtomography and interfacial partitioning tracer tests, **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 6, p. 1956–1961, 2007.

CASTRO FILHO, GUILHERME BARROS. **Estudo do fluxo e transporte de gasolina pura e misturada com etanol em meios porosos não saturados**. Dissertação (Mestrado), p. 155, PUC Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil, 2007

CENSE, A. W.; BERG, E. 2009. **The viscous-capillary paradox in 2-phase flow in porous media. International Symposium of the Society of Core Analysts**, Noordwijk, The Netherlands, 27-30 September, 2009. SCA2009-13 1/12

CETESB, 2012. Página da Internet www.cetesb.sp.gov.br, consultada em 01/04/2012, 21:47h

CETESB, 2012. www.cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/O-que-são-areas-contaminadas/1-O-que são-areas-Contaminadas, consultada em 01/04/2012

CHEN J.Y.; KLEMIC J.F.; ELIMELECH M. Micropatterning microscopic charge heterogeneity on flat surfaces for studying the interaction between colloidal particles and heterogeneously charged surfaces, **Nano Letters**, v. 2, n. 4, p.393-396.

CHOMSURIN, C.; C. J., WERTH. Analysis of pore-scale nonaqueous phase liquid , **Water Resources Research**, v. 39, n. 9, p. 1265, 2003

CIV 226 – Hidrologia aplicada – Água Subterrânea – Hidráulica de Poços, s.d.

CLIFF, G.; LORIMER, G. W., Quantitative analisys of thin specimens. **Journal of Microscopy**, v. 103, n. 2, p. 203-207, March 1975,.

COLLETTA, B.; LETOUZEY, J.; PINEDO, R.; BALLARD, J. F.; BALÉ, P., 1991. Computerized Xray tomography analysis of sandbox models: Examples of thin-skinned thrust systems. **Geology**, v. 19, no. 11, p. 1063-1067, November 1991

DA COSTA, A. R. As Relações das Plantas Vasculares, PhD. Stirling, U.K. Departamento de Biologia, Universidade de Évora, Portugal, 2001.

DI BERNARDO, L.D. e DANTAS, D.A. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2ª ed.,RiMa, São Carlos, S.P., 2005, 792 p.

DUFFY, D. C.; MCDONALD, J. C.; SCHULLER, O. J. A.; WHITESIDES, G. M. Rapid Prototyping of Microfluidic Systems in Poly(dimethylsiloxane) – **Analytical Chemistry**, v. 70, n. 23, p. 4974-4984, Dec. 1998

ELLIOTT, J.C.; DOVER, S.D. X-Ray Microtomography. Short Technical Note, **Journal of Microscopy**, v. 126, n. 2, p. 211-213, May 1982.

ESALQ, 2012. POTENCIAIS DA ÁGUA NO SOLO, LCE0200, FÍSICA DO AMBIENTE AGRÍCOLA, Capítulo 8. *www.leb.esalq.usp.br/aulas/lce200/Cap8.pdf, consulta em 30/07/2012.*

FAGERLUND, F.; ILLANGASEKARE, T.H., 2006. Nonaqueous-phase liquid infiltration and immobilization in heterogeneous media: 2. Application to stochastically heterogeneous formations. **Vadose Zone Journal** - Soil Science Society of America v. 6, n. 3, p. 483-495, August 2007.

FINGAS, M. F. A literature review of the physics and predictive modelling of oil spill evaporation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 42, n. 2, p. 157-175, July 1995.

FINGAS, M. F. Modeling evaporation using models that are not boundary-layer regulated. **Journal of Hazardous Materials**, v. 107, n. 27-36, Feb 2004

FRANCO, D. V.; JARDIM, W. F. Ensaios em coluna envolvendo a aplicação de agentes redutores no tratamento de solo contaminado com cromo hexavalente. Disponível em www.cepema.usp.br/wp-content/uploads2011/06/20.pdf, consulta em 09/08/2012

FRIEDRICH, D. **Modelling and optimization of microfluidic devices for bioanalysis applications**. University of Southampton, Optometrics Research Center, 292p.

JEONG, S-W.; CARAPICIOGLU, M. Y. A Micromodel analisys of factors influencing NAPL removal by surfactant foam flooding. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 60, p. 77– 96, 2003

JEONG, S-W.; CARAPICIOGLU, M. Y. Physical model analysis of foam–TCE displacement in porous media. **AIChE Journal, Environmental and Energy Engineering**, v. 49, No. 3, p. 782-788, March 2003

JEONG, S-W.; CARAPICIOGLU, M. Y.; ROOSEVELT, S. E, Micromodel study of surfactant foam remediation of residual trichloroethylene, **Environmental Science & Technology** , v. 34, p. 3456-3461, 2000

JOEKAR-NIASAR, V.; HASSANIZADEH, S. M.; LEIJNSE A., 2008. Insights into the relationships among capillary pressure, saturation, interfacial area and relative. permeability using pore-network modeling. **Transport in Porous Media**, v. 74, n. 2, p. 201–219, 2008.

JϕRGENSEN, K. S.; PUUSTINEN, J.; SUORTTI, A. M. Bioremediation of petroleum hydrocarbon-contaminated soil by composting in biopiles. **Environmental Pollution**, v. 107, p. 245-254, 2000.

KAPITZA, H. G., 1997, **Microscopy from the beginning**, Carl Zeiss, Jena GmbH, 2nd revised edition

KELLER, A.; AUSET, M. A review of visualization techniques of biocolloid transport processes at the pore scale under saturated and unsaturated conditions. **Science Direct, Advances in Water Resources**, v. 30, p. 1392-1407, 2007.

KIM, M. J.; BESKOK, A.; KIHM, K.D., 2002. Electro-osmosis-driven micro-channel flows: A comparative study or microscopic particle image velocimetry measurements and numerical simulations. **Experiments in Fluids**, v. 33, p. 170-180, 2002.

KROENING, S. J.; LEUNG, D. W. M.; GREENFIELD, L. G.; GALILEE, C. Losses of diesel oil by volatilization and effects of diesel oil on seed germination and seedling growth. **Environmental Technology**, v. 22, n. 9, p 1113-1117, 2001.

LANNING L. M.; FORD, R.M. Glass micromodel study of bacterial dispersion in spatially periodic porous networks. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 78, n. 5, p. 556–566, 5 June 2002.

LAPINSKIENE, A.; MARTYNUS, P. Research of anaerobic biodegradation of fats, biodiesel fuel and diesel fuel in soil medium, **Environmental Research Engineering and Management**, v. 39, n. 1, p. 30-37, 2007.

LAPINSKIENE, A.; MARTYNUS, P.; REBZDAITE, V. Eco-toxicological studies of diesel and biodiesel fuels in aerated soil. **Environmental Pollution**, v. 142, n. 3, p. 432-437, Aug 2006.

LI, H.; EWOLDT, R.; OLSEN M. G., Turbulent and transitional velocity measurements in a rectangular microchannel using microscopic particle image velocimetry. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 29, p. 435-446, 2005.

LI, Y.; ZHENG, X.; LI, B.; MA, Y.; CAO, J. Volatilization behaviors of diesel oil from the soils, **Journal of Environmental Sciences**, v. 16, n.6, p. 1033-1036, 2004.

LIBARDI, P. L., 2005. Dinâmica da água no solo. EDUSP, 344 p. Disponível em: http://books.google.com.br, consulta em 01 jun 2012 .

LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V. C. Review article: Use of the wettability in the investigation of the corrosion behaviour of the refractory materials. **Cerâmica**, v. 54, p. 174-183, 2008.

LYMAN, C. E.; GOLDSTEIN, J. I.; WILLIAMS, D. B.; ACKLAND, D. W.; VON HARRACH, S.; NICHOLLS, A. W.; STATHAM, P. J. High-performance X-ray detection in a new analytical electron microscope. **Journal of Microscopy**, v. 176, n. 2, p. 85–98, November 1994

MAY, W. E.; WASIK, S. P. Determination of the solubility behavior of some polyciclic aromatic hidrocarbons in water. **Analytical Chemistry**, v. 50, n. 7, p. 997-1000, June, 1978.

MCCARTY, P.L.; REINHARD, M.; RITTMANN, B.E. Trace organics in groundwater, **Environmental Science & Technology**, v. 15, n. 1, jan 1981, p. 40-48

MCDONALD, J. C.; DUFFY, D. C.; ANDERSON, J. R.; CHIU, D. T.; WU, H.; SCHUELLER, O. J. A.; WHITESIDES, G. M. Fabrication of microfluidic systems with poly(dimethylsiloxane), **Electrophoresis**, v. 21, p. 27-40, 2000.

MCGENITY, T. J.; FOLWELL, B. D.; MCKEW, B. A.; SANNI, G. O. Marine crude-oil biodegradation: a central role for interspecies interactions. Aquatic Biosystem, v. 8, n. 10, 45p, 2012

MEINHART, C. D.; WERELEY, S. T.; SANTIAGO, J. G. PIV measurements of a microchannel flow. **Experiments in Fluids**, v. 27, p. 414-419, 1999.

MIELLI, M. Z.; CARREÑO, M. N. P. Sistemas microfluídicos para estudo de microorganismos marinhos, (Trabalho de Formatura 54 p.) São Paulo: EPUSP, 2009.

MIELLI, M.Z.; BALDASSO, L.F.; LOPES, R.M.; CARREÑO, M. N. P. Microfluidic systems in PDMS for study of foraging abilities of marine microorganisms. In: 25TH SYMPOSIUM ON MICROELECTRONICS TECHNOLOGY AND DEVICES, 2010, São Paulo. ECS Transactions : Microelectonics Technology and Devices - SBMicro, v. 31. p. 449-455, 2010.

MOHAN, S. V.; KISA, T.; OHKUMA, T.; KANALY, R. A.; SHIMIZU, Y. Bioremediation technology for treatment of PAH-contaminated soils and strategies to enhance process efficiency. **Review in Environmental Science and Biotechnology**, v. 5, p. 347-374, 2006.

NEGRÃO, P., Vídeo de zona vadosa, gravado por meio de microcâmera.

NORTHCOTT, G. L.; JONES, K. C.; Partitioning, extratability, and formation of nonextractable PAH residues in soil. 1. Compound differences in aging and sequestration, **Environmental Science & Technology**, v. 35, n. 6, 2001.

NUNES, P. S.; OHLSSON, P.D.; ORDERG, O.; KUTTER, J. P. Cyclic olefin polymers: emerging material for lab on a chip applications. **Microfluidics and nanofluidics**, v. 9, n. 2 e 3, p. 145-161, 2010.

OLBRICHT, W. L.; KUNG, D. M., 1992. The deformation and breakup of liquid drops in low Reynolds number flow through a capillary. **Physics of Fluids A: Fluid Dynamics**, v. 4, n. 7, p. 1347-1354, 1992.

OLIVEIRA, E. (Notas de aula), Disciplina GSA-5834 - Hidrogeologia (Instituto de Geociências - Universidade de São Paulo), 2009.

OLIVEIRA, E. Ethanol flushing of gasoline residuals - microscale and field scale experiments, PhD Thesis, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada, 1997

OLIVEIRA, J.C.M.; REICHARDT R.; VAZ, C.M.P. Atenuação da radiação gama no estudo da distribuição de partículas em solo sob floresta e cana-de-açúcar. **Scientia Agricola**, v. 51, n.3, p.399-402, set./dez. 1994.

PENNELL, K. D.; POPE, G. A.; ABRIOLA, L. M. Influence of viscous and buoyancy forces on the mobilization of residual tetrachloroethylene during surfactant flushing. **Environmental Science & Technology**, v. 30 n. 4, 1996.

PENNEMANN, H., HESSEL, V., LÖWE, H. Chemical microprocess technology-from laboratory-scale to production. **Chemical Engineering Science**, v. 59, n. 22-23, p. 4789-4794, Nov-Dec 2004.

PETH, S. SYNCHROTRON-BASED TECHNIQUES IN SOILS AND SEDIMENTS, Chapter 3 – Applications of microtomography in soils and sediments., v. 34, Pages 73–101. -Disponível em: www.books.google.com.br, 2010, consulta em 01.06.2012.

PETH, S.; NELLESEN, J.; FISCHER, G.; HORN, R. Non-invasive 3D analysis of local soil deformation under mechanical and hydraulic stresses by μCT and digital image correlation. **Soil and Tillage Reseach**, v. 111, n. 1, p. 3–18, (IZMIR Conference ISTRO 2009) , December 2010

PINHO, K. E. P.; GEWEHR, P. M.; SILVA, C. W. P.; BARISON, A.; TILLY, J.; SOBOLL, D. S. Avaliação de meios de contraste submetidos à radiação ionizante. **Radiologia Brasileira**, v. 42, n. 5, p. 309-313, 2009.

PIRES, L. F.; ROSA, J. A.; TIMM, L. C., 2011, Comparação de métodos de medida da densidade do solo. **Acta Scientiarum. Agronomy**, Maringá, v. 33, n. 1, p. 161-170, 2011.

PIRES, L.F.; BACCHI, O.O.S. Mudanças na estrutura do solo avaliada com uso de tomografia computadorizada, **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 45, n. 4, p.391-400, abr. 2010

RABOCKAI, T. Físico-química de Superfícies, São Paulo, Organização dos Estados Americanos, jul 1979, 128 p.

RASHID, M.; PEURRUNG, L.; TOMPSON, A. Q. F. B.; KULP, T. J. Experimental analysis of pore-scale flow and transport in porous media. Advances in Water Resources, v. 19, n. 3, p. 163-180, jun 1996.

RICHMOND, P. Electrical forces between particles with discrete periodic surface charge distributions in ionic solution. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics**, v. 2, n. 71, p. 1154-1163, 1975.

SANTANA, C. W. S.; TÔRRES, E. G.; LACERDA, I. S. Ajuste de equações para a viscosidade cinemática de produtos de petróleo em função da temperatura. in 3°

Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador, 2 a 5 de outubro de 2005.

SIRIVITHAYAPAKORN S.; KELLER, A., 2003. Transport of colloids in saturated porous media: A pore-scale observation of the size exclusion effect and colloid acceleration. **Water Resources Research**, v. 39, n. 4, p. 1346-1355, 2003.

SMITH, K. E. C. The evaporative weathering of oil, part 32, p. 3751-3757. **Handbook of hydrocarbons and lipid microbiology**, Kenneth N. Timmis, Springer, Berlin, 2010.

SOARES JR, J.; MARIANO, A. P.; ANGELIS, D.F. Biodegradation of biodiesel/diesel blends by *Candida viswanathii.* **African Journal of Biotechnology**, v. 8, n. 12, p. 2774-2778, June 2009.

SOUZA, F. DE A. L.; TUNAL, L. F.; ROCHA P. L. F.; ABREU, C. J.; MARTINS, R. R.; LIMA, I. C. B.; LOPES, R. T., Aplicação da lógica de Fuzzy para correção de dados de perfil de raios gama e correlação com porosidade efetiva de testemunhos da bacia de Resende. Rio de Janeiro. **Revista Brasileira de Geofísica**. v. 28, n. 4, p. 619-629. 2010.

SOUZA, L. D.; BARROS NETO, E. L.; NUNES, A. O.; SANTOS, A. G. D. Caracterização padronizada de óleos, diesel e biodiesel produzidos ou consumidos no RN, Universidade do estado do Rio Grande do Norte-UERN, Faculdade de Ciências Exatas e Naturais- FANAT

STONE, H. A.; KIM, S., 2001, Microfluidcs: Basic Issues,/ applications, and Challenges, **AIchE Journal**. , v. 47, n. 6, June, 2001

STUMM, W. **Chemistry of the solid-water interface**, New York: Wiley Interscience,1992. 428p.

SU, Y.; CHEN, G.; YUAN, Q., 2011. Influence of hydrodynamics on liquid mixing during Taylor flow in a microchannel. **American Institute of Chemical Engineers Journal**.

SWINDELLS, J. F.; COE JR.; GODFREY, T. B. **Journal of Research**, National Bureau of Standards v. 48, n.1, 1952 (1988), in CRC Handbook of Chemistry and Physics 69th ed., 1988-1989, Weast, R. C., Astle, M. J. and Beyer, W. H. editors.

THOMÉ, A.; KNOP, A. Movimento de contaminantes no solo – Disciplina de Novos Materiais Geotécnicos, PPGEC/UFRGS 2004, 19 p.

VAN DER HEUL, R. M. **Environmental degradation of petroleum hydrocarbons**. Utrecht University, 53p., Nov 2009.

VAN DER WAARDEN, M.; BRIDIÉ, A. L. A. M. e Groenewoud, W. M., 1971. Transport of mineral oil components to groundwater-I. **Water Research**, v. 5, p. 213-226, 1971.

WEISS, P.; OBADIA, L.; MAGNE, D.; BOURGES, X.; RAU, C.; WEITKAMP, T.; KHAIROUN, I.; BOULER, J. M.; CHAPPARD, D.; GAUTHIER, O.; DACULSI, G. Synchrotron X-ray microtomography (on a micron scale) provides three-dimensional

imaging representation of bone ingrowth in calcium phosphate biomaterials, **Biomaterial**, v. 24, n. 25, p. 4591-4601. Nov 2003.

WEST, C. C.; HARWELL, J. H., 1992. Surfactants and Subsurface Remediation. **Environmental Science & Technology**, v. 26, n. 12, p. 2324-2329, 1992.

WORGULL, M.; KOLEW, A.; HEILIGN, M.; SCHINEIDER, M.; DINGLREITER, H.; RAPP, B. Hot embossing of high performance polymers, **Microsystem Technologies**, v. 17, n. 4, p. 585-592, 2011.

YOON, S, H. Pore-scale analysis of solubilization and mobilization of trapped NAPL blobs in porous media. Texas A&M University. Tese (doutorado), 160p, 2007.

ZALIDIS, G. C.; ANNABLE, M. D.; WALLACE, R. B.; HAYDEN, N. J.; VOICE, T. C. A laboratory method for studying the aqueous phase transport of dissolved constituents from residually held NAPL in unsaturated soil columns. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 8, p. 143-156, 1991

ZHAO, C.-X.; Middelberg, A. P. J. Two-phase microfluidic flows. **Chemical Engineering Science**, v. 66, n. 7, p. 1394-1411, 2011.

ZHAO, Y; CHEN, G; YUAN, Q, 2006. Liquid-liquid two-phase flow patterns in a rectangular microchannel. **Fluid Mechanics and Transport Phenomena**, **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 52, n. 12, p. 4052-4060, Dec 2006.

CONSULTADAS

ABATE, A.R.; WEITZ, D.A. High-order multiple emulsions formed in poly(dimethylsiloxane) microfluidcs, **Small InterScienseWiley-VCH** Verlag GmbH & Co KGaA, Wedinheim, v. 5, n. 18, p. 2030-2032, 2009.

ADAM, G.; GAMOH, K.; DUNCAN, H., 2002. Effect of alcohol addition on the movement of petroleum hydrocarbon fuels in soil. **Science of the Total Environment**, v. 286, n. 1–3, 8, p. 15–25, March 2002.

ADEOSUN, J. T.; LAWAL, A. Residence-time distribution as a measure of mixing in T-junction and multilaminated/elongational flow micromixers. **Chemical Engineering Science**, v. 65, p. 1865-1874, 2010.

ARTHURS, P.; STIVER, W H.; ZYTNER, R; G. Passive Volatilization of Gasoline from Soil, **Journal of Soil Contamination**, v. 4, n. 2, p. 123-135, 1995.

AUBIN, J.; FLETCHER, D.F.; XUEREB, C., Design of micromixers using CFD modeling. **Chemical Engineering Science**,v. 60, p. 2503-2516, 2005.

AUSET, M.; KELLER, A. A., Pore scale processes that control dispersion colloids in saturated porous media. **Water Research**, v. 40, 2004.

BECKER, H.; BECKERT, E.; GÄRTNER, C. Microfluidic manifolds with high dynamic range in structural dimensions replicated in thermoplastic materials. 2009 MRS Spring Meeting in MRS Proceedings, p. 1191, 2009.

BECKER, H.; GÄRTNER, C., Polymer fabrication methods for microfluidic analytical application, **Electrophoresis**, v. 21, p. 12-26, jan 2000

BECKER, H.; LOCASCIO, L. E. Polymer microfluidic devices. **Talanta**, v. 56, n. 2, p. 267-287, 2002.

BEVEN, K., 1989. Changing ideas in hydrology- the case of physically-based models, **Journal of Hydrology**, v. 105, n. 1-2, p. 157-172, 30 jan 1989.

BHATTACHARYA, S.; DATTA, A.; BERG, J. M.; GANGOPADHYAY, S. Studies on surface wettability of poly(dimethyl) siloxane (PDMS) and glass under oxygen-plasma treatment and correlation with bond strength. **Journal of Microelectromechanical Systems**, v. 14, n. 3, p. 590-597, jun 2005

CASTRO FILHO, GUILHERME BARROS. **Estudo do fluxo e transporte de gasolina pura e misturada com etanol em meios porosos não saturados**. Dissertação (Mestrado), p. 155, PUC Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil, 2007

CIENTEC, 2012, www.cientec.net/cientec/Informações Técnicas _ Irrigação/ Solo _ Infiltração.asp. Consulta em 18/07/2012.

CORDAZZO, J., 2000. Modelagem e simulação numérica do derramamento de Gasolina acrescida de álcool em águas subterrâneas. 120p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, 2000. Florianópolis S.C.

CROSS, K. M.; BIGGAR, K. W.; SEMPLE, K.; FOGHT, J.; GUIGARD, S. E.; ARMSTRONG, J. E. Intrinsec bioremediation of diesel-contaminated cold water in bedrock. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v. 5, n. 1, p. 13-27, 2006

DAEE/FCTH http://www.saisp.br/estaticos/sitenovo/produtos.xmlt, consulta em 02/08/2012.

De FREITAS, J. G. (2009). Impacts of Ethanol in Gasoline on Subsurface Contamination. PhD Thesis, University of Waterloo, Canada.

ELIAS, E. A.; BACCHI, O. O. S., Reichardt,1999, Exact equations for soil particle-size analysis by gamma-ray attenuation, Scientia Agricola, v. 56, n. 1 CENA/USP, Piracicaba, S.P., 1999.

FELIPPE, A. C.; MINATTI, E. (s.d.), Disciplina de Físico-Química Experimental II, QMC 5409, turmas 729 A e B, Universidade Federal de Santa Catarina.

GAILLARD, J. F.; CHEN, C.; STONEDAHL, S. H.; LAU, B. L. T.; KEANE, D. T.; PACKMAN, A. I., Imaging of colloidal deposits in granular porous media by X-ray difference micro-tomography, **Geophysical Research Letters**, v. 34, L18404, 5p., 2007

GARCEZ, L. N., Hidrologia, Editora Edgard Blucher Ltda, 1974, p.259.

HALL, J. L.; MILLER, C. T. Bank formation during surfactant flushing of porous media. **ESENotes**, Spring 1998, v. 33, n. 1. Disponível em: http://eseadm.sph.unc.edu/ESE/ESENotesArchive/spring98/hall.htm. Consulta em 01.07.2012.

HE, Z.; MUKOHZA, N.; HOTATE, H., 1997. Selective image extraction by synthesis of the coherence function using two dimensional optical lock-in amplifier with microchannel spatial light modulator. **Institute of Electrical and Electronics Engineers Photonics Technology Letters**, v. 9, n. 4, p. 514-516, April 1997.

JO, B-H, VAN LERBERGHE, L. M., MOTSEGOOD, K. M., BEEBE, D. J. Three-dimensional micro-channel fabrication in polydimethylsiloxane (PDMS) elastomer. **Journal of Microelectromechanical Systems**, v.9, n.1, p. 76-81, march 2000.

KOCKMANN, N., GOTTSPONER, M., ZIMMERMANN, B., ROBERGE, D. M. Enabling continuous-flow chemistry in manufactured devices for pharmaceutical and fine-chemical production. **Chemistry a European journal**, v.14, n. 25, p. 7470-7477, Aug 2008.

KOO, J., KLEINSTREUER, C. Liquid flow in microchannels: experimental observations and computational analyses of microfluidics effects. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, v. 13, n. 5, p.568, May 2003.

LAWTON, R. A.; PRICE, C. R.; RUNGE, A. F.; DOHERTY, W. J.; SAAVEDRA, S. S. Air plasma treatment of submicron thick PDMS polymer films: effect of oxidation time and storage conditions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** v. 253, p. 213-215, 2004.

MANSUR, E. A.; MINGXING, Y.; WANG, Y.; DAI, Y. A state-of-the-Art review of mixing in microfluidic mixers, **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 16, n. 4, p. 503-506, 2008.

MARTÍNEZ, J. M.; FUSI, N.; BARBERINI, V.; CAÑAVERAS, J. C.; CROSTA, G. B. X-ray microtomography for studying 3-D texture of speleothems developed inside historic walls, **MACLA Nº 13-Revista de la Sociedad Española de Mineralogía**, v. 13, p. 145-146, sept 2010

MEDEIROS FILHO, C. F. Abastecimento de água, (Curso de saneamento básico e engenharia sanitária), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Paraíba, (s.d.).

OLESZCZUK, P.; BARAN, S., 2003. Degradation of individual polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil polluted with aircraft fuel. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 12, N. 4, p. 431-437, 2003.

POESIO, P.; STRAZZA D.; SOTGIA, G., 2011. Two- and three-phase mixtures of highly-viscous-oil/water/air in a 50 mm i.d. pipe, **Applied Thermal Engineering,** aug 2011,
http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431111003954#FCANote, consulta em 01 jul 2012

RANDAZZO, M. L., 2009. **Emissões e performance de um veículo operando com misturas de biodiesel e Etanol**, 2009. 175p. Dissertação (Mestrado), Pontifícia Universidade Católica, Minas Gerais, 2009.

SEO, J.; LEE, L.P. Effects on wettability by surfactante accumulation/depletion in bulk polydimethylsiloxane (PDMS), **Science Direct, Sensors and Actuators B**, v. 119, p. 192-198, 2006

TAHA, T.; CUI, Z. F.; CFD modelling of slug flow inside square capillaries. **Chemical Engineering Science**, v. 61, n. 2, p. 665-675, 2006.

TAT, M. E.; VAN GERPEN, J. H.,1999. The kinematic viscosity of biodiesel and its blends with diesel fuel. **Journal of the American Oil Society**, v. 76, nº 12, 1999

TSOUGENI, K.; PAPAGEORGIOU, D.; TSEREPI, A.; GOGOLIDES, E., 2009. “Smart” polymeric microfluidics fabricated by plasma processing: controlled wetting, capillary filling and hydrophobic valving. **Lab Chip**, v. 10, p. 462 – 469, 2010.

VANLOOCKE, R.; DE BORGER, R.; VOETS, J.P.; VERSTRAET, W. Soil and groundwater contamination by oil spills; problems and remedies. **Journal of Environmental Studies**, v. 8, Iss. 1-4, pages 99-11, 2010.

WAN, J.; WILSON, J. L., Colloid transport in unsaturated porous media. **Water Resources Research**, v. 30, n. 4, p. 857-864, 1994.

ANEXOS

ANEXO A

ESPECIFICAÇÕES DOS ÓLEOS DIESEL EXISTENTES NO BRASIL

		S10	S50	S500	S1800
Propriedade	**Método**	**C143/2010**	**C131/2010**	**C132/2010**	**C133/2010**
		2011-002514-89	**2010-023167-56**	**2010-023168-37**	**2010-023169-18**
Faixa de HC´s em diesel por CG	PE-3E-00236	C5-C29	C5-C30	C5-C31 (*)	C5-C31 (*)
Ponto de fulgor, ºC	ASTM D93	42,0	69,0	41,0	47,0
Destilação atmosférica, % vol., ºC	ASTM D86				
PIE / T5		205,0 / 223,8	178,3 / 202,4	130,3 / 166,5	135,5 / 169,8
T10 / T20		232,0 / 245,5	209,0 / 222,9	181,3 / 207,5	286,0 / 221,3
T30 / T40		257,8 / 266,8	236,6 / 250,3	228,3 / 244,3	248,3 / 269,8
T50 / T60		273,8 / 280,3	264,8 / 280,3	260,0 / 278,0	289,3 / 307,0
T70 / T80		287,8 / 298,3	296,8 / 315,3	300,5 / 328,3	324,5 / 343,0
T85 / T90		306,3 / 318,3	325,5 / 338,0	343,5 / 361,8	354,3 / 369,0
T95 / PFE		341,5 / 362,3	354,5 / 368,0	389,0 / 395,5	391,3 / 396,8
Slope 10-90		1,08	1,61	2,26	2,29
Integral 0-20%		-	-	-	-
Integral 0-40%		-	-	-	-
Integral 0-90%		-	-	-	-
Integral 0-100%		-	-	-	-
Integral 90-100%		-	-	-	-
Enxofre, mg/kg	ASTM D5453	15 (ASTM D2622)	37	444	1.520
Massa específica a 20ºC, kg/m^3	ASTM D4052	829,2	838,4	847,4	854,2
Saturados	PE-3E-00341	73,8	73	66,6	67,6
Olef.		3,1	0,5	0,5	0,7
Monoarom.		18,2	24,4	27,6	23,2
Diarom.		4,4	1,8	3,8	5,6
Poliarom.		0,6	0,3	1,5	2,8
AromTot		23,1	26,6	32,9	31,7
PCI (kcal/kg)	ASTM D240	10.231	10.208	10.047	10.061
Índice de cetano	ASTM 4737	56,4	49,2	43,8	46,7
Número de cetano derivado	ASTM D6890		52,1	45,4	47,2
Número de Cetano	ASTM D613		50,6	43,8	44,8

(*) C19 - C21 - picos não característicos de óleo diesel

ANEXO B

ANÁLISE DA GASOLINA A

PETROBRAS

Número: 3480-11 G

CÓPIA

CERTIFICADO DE ENSAIO

Produto: GASOLINA PADRAO Código: 62I

Local de Amostragem: OL TECUB
Data/ hora Amostragem: 20/10/11 16:00
Data/ hora Recebimento: 20/10/11 16:33

Laboratório RPBC/OT/DP
Endereço: Pça.Stênio Caio de A.Lima nº1
Cubatão-S.P.
Telefone:SAC-0800-789001 Fax: (0XX13) 3362-4221

Característica	Método	Especificação	Resultado	Unidade
ASPECTO	VIS 000	LIMS	**LIMS**	N/A
COR	VIS 000	INAM	**INAM**	N/A
GOMA ATUAL LAVADA	D 381	5 max	**2**	mg/100 mL
PRESSAO DE VAPOR REID A 37,8 GC C/22% AL	D 5191	54 a 64	**59,23**	kPa
MASSA ESPECIFICA A 20 GC	D 4052	719,5 a 759,9	**736,5**	kg/m3
MASSA ESPECIFICA A 20GC COM 22% EAC	D 4052	Anotar	**747,0**	kg/m3
ENXOFRE TOTAL	D 4294	0,05 max	**0,0211**	% massa
PONTO INICIAL DE EBULICAO	D 86	30 a 40	**36,1**	grau C
PONTO FINAL DE EBULICAO	D 86	195,0 a 215,0	**209,5**	grau C
10% EVAPORADOS	D 86	45 a 60	**55,9**	grau C
50% EVAPORADOS	D 86	90 a 110	**93,9**	grau C
90% EVAPORADOS	D 86	160 a 190	**174,3**	grau C
RESIDUO DA DESTILACAO	D 86	2 max	**0,8**	% volume
SATURADOS	D 1319	Anotar	**60,2**	% volume
AROMATICOS	D 1319	51,3 max	**20,0**	% volume
OLEFINICOS	D 1319	25,7 max	**19,8**	% volume
CORROSIVIDADE AO COBRE 3H 50 GC	D 130	1 max	**1**	N/A

Notas:
- LOTE 12 /2011 - Não houve adição de compostos de Chumbo. (4) - Ensaios realizados com AEAC Padrão LUKSNOVA Lote nº 69499

Data de Emissão: 21/10/2011 14:40:59 Página: 1 de 1

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

Original Assinado Por:

Responsável:
Sônia Maria A. C. Lobo
CRQ: 04 415 520

ANEXO C

ANÁLISE DO BIODIESEL B100

PETROBRAS

BIOCOMBUSTÍVEL

Número: 0092-10 G

CERTIFICADO DE ENSAIO

Produto: BIODIESEL B100 Código: 9AY

Local de Amostragem: TQ 5923013
Data/ hora Amostragem: 06/06/10 12:00
Data/ hora Recebimento: 06/06/10 12:45

Laboratório: UPBMC
Endereço: Av. Das Industrias, 531
CEP:39404-000 - Montes Claros - MG
Telefone:(38)3224-6838 Fax: ()

Característica	Método	Especificação	Resultado	Unidade
ASPECTO	VIS 000	LII (1)	LII (2)	N/A
MASSA ESPECIFICA A 20 GC	NBR 14065	850 a 900	881,9	kg/m3
VISCOSIDADE CINEMATICA A 40 GC	NBR 10441	3,0 a 6,0	4,1920	mm2/s
TEOR DE AGUA	D 6304	500 max	294	mg/kg
CONTAMINACAO TOTAL	EN 12662	24 max	0,1	mg/kg
PONTO DE FULGOR	NBR 14598	100,0 min	121	grau C
TEOR DE ESTER	EN 14103	96,5 min	96,5	% massa
RESIDUO DE CARBONO (METODO MICRO)	D 4530	0,050 max	<0,05 (3)	% massa
CINZAS SULFATADA	NBR 6294	0,020 max	<0,005 (4)	% massa
ENXOFRE TOTAL	D 5453	50 max	1,4	mg/kg
TEOR DE SODIO+POTASSIO - NA+K	NBR 15556	5 max	1,135	mg/kg
TEOR DE CALCIO+MAGNESIO - CA+MG	NBR 15553	5 max	0,132	mg/kg
TEOR DE FOSFORO - P	NBR 15553	10 max	0,242	mg/kg
CORROSIVIDADE AO COBRE 3H 50 GC	NBR 14359	1 max	1A	N/A
PONTO DE ENTUPIMENTO	NBR 14747	19 max	-6,5	grau C
INDICE DE ACIDEZ TOTAL	NBR 14448	0,50 max	0,14015	mg KOH/g
GLICERINA LIVRE	D 6584	0,02 max	0,00915	% massa
GLICERINA TOTAL	D 6584	0,25 max	0,21495	% massa
METANOL	NBR 15343	0,20 max	0,1520	% massa
ESTABILIDADE OXIDACAO A 110 GRAU CELSIUS	EN 14112	6 min	8,36	h

Data de Emissão: 07/06/2010 07:19:55 Página: 1 de 2

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

Responsável:
Alan Vieira Barbosa
CRQ: 2466517 - 2 Regiao

ANÁLISE DO BIODIESEL B100

(continuação)

PETROBRAS

BIOCOMBUSTÍVEL

Número: 0092-10 G

CERTIFICADO DE ENSAIO

Produto: BIODIESEL B100 Código: 9AY

Local de Amostragem: TQ 5923013
Data/ hora Amostragem: 06/06/10 12:00
Data/ hora Recebimento: 06/06/10 12:45

Laboratório: UPBMC
Endereço: Av. Das Industrias, 531
CEP 39404-000 - Montes Claros - MG
Telefone (38)3224-6838 Fax ()

Característica	Método	Especificação	Resultado	Unidade

Notas:

(1) LII = Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.
(2) ANÁLISE REALIZADA À 24,5°C. DENSIDADE: 878,63 KG/M3
(3) RESULTADO BASEADO NO LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO DO MÉTODO
(4) RESULTADO BASEADO NO LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO DO MÉTODO
- ROTA: METÍLICA
OLEAGINOSAS: 100% SOJA
LOTE: PBIOMCO306061013
LACRE DA AMOSTRA TESTEMUNHO: 0833
VOLUME DO TANQUE: 794,28 M3
DATA INÍCIO DA PRODUÇÃO: 03/06/2010
DATA FIM DA PRODUÇÃO: 06/06/2010