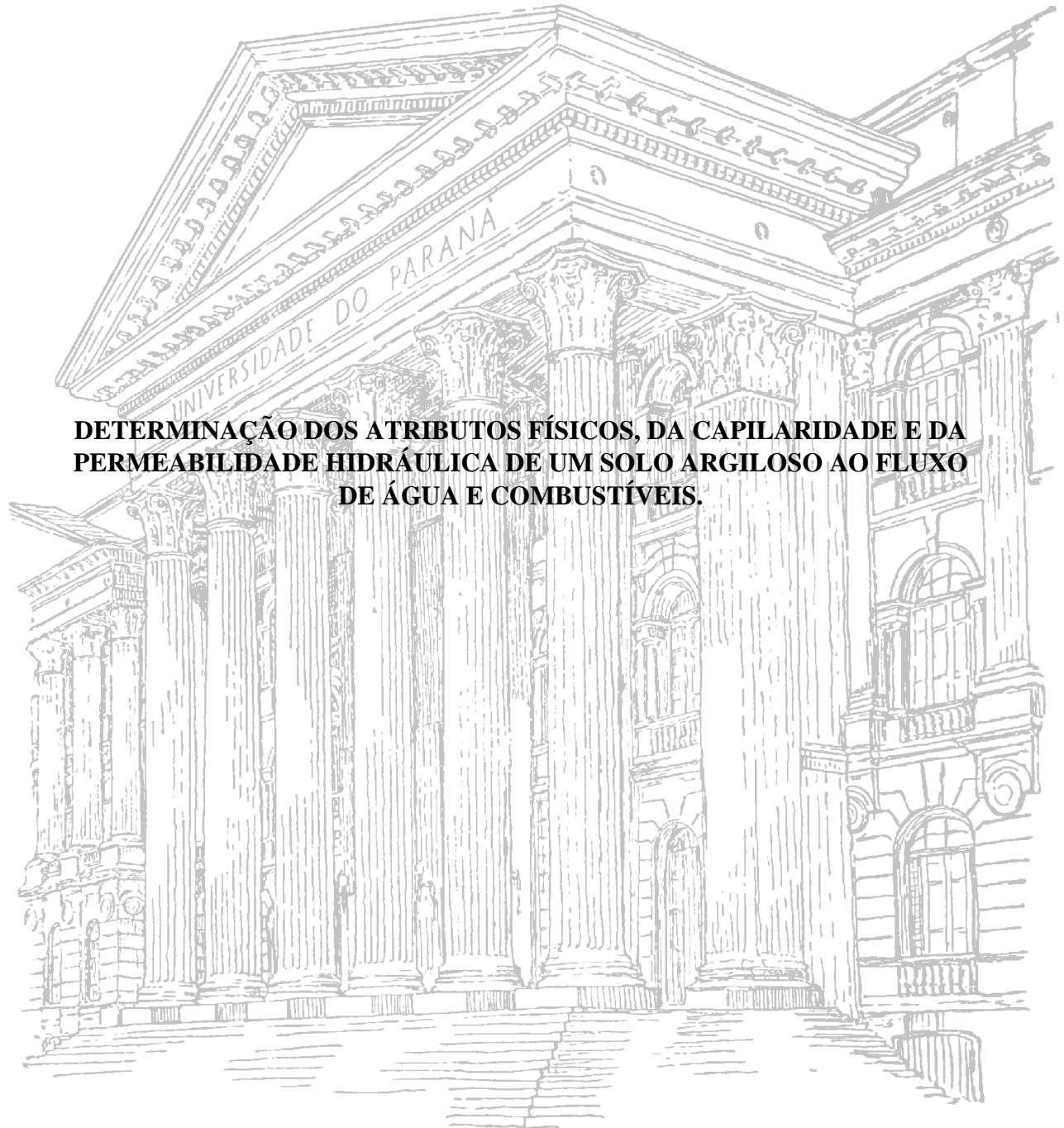


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LETÍCIA GONÇALVES



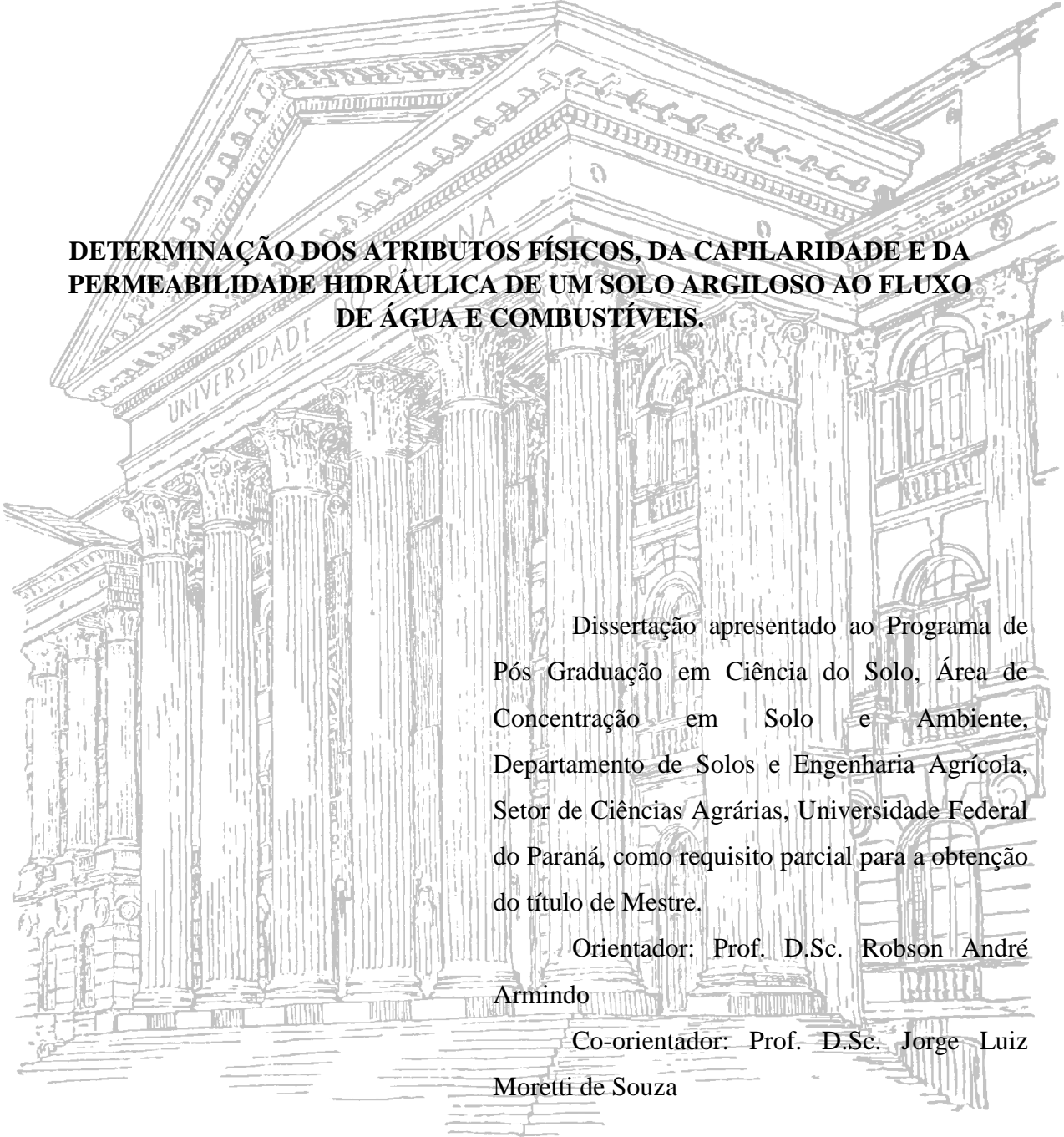
DETERMINAÇÃO DOS ATRIBUTOS FÍSICOS, DA CAPILARIDADE E DA PERMEABILIDADE HIDRÁULICA DE UM SOLO ARGILOSO AO FLUXO DE ÁGUA E COMBUSTÍVEIS.

CURITIBA

2015

LETÍCIA GONÇALVES

DETERMINAÇÃO DOS ATRIBUTOS FÍSICOS, DA CAPILARIDADE E DA PERMEABILIDADE HIDRÁULICA DE UM SOLO ARGILOSO AO FLUXO DE ÁGUA E COMBUSTÍVEIS.



Dissertação apresentado ao Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo, Área de Concentração em Solo e Ambiente, Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. D.Sc. Robson André Armindo

Co-orientador: Prof. D.Sc. Jorge Luiz Moretti de Souza

CURITIBA

2015

G635 Gonçalves, Leticia

Determinação dos atributos físicos, da capilaridade e da permeabilidade hidráulica de um solo argiloso ao fluxo de água e combustíveis. / Leticia Gonçalves. Curitiba : 2015.

74 f. il.

Orientador: Robson André Armindo

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná.
Setor de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em
Ciência do Solo – Solo e Ambiente.

1. Solo - permeabilidade. 2. Solo - propriedades físico-químicas.
I. Armindo, Robson André. II. Universidade Federal do Paraná. Setor
de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Ciência do
Solo – Solo e Ambiente. III. Título.

CDU 631.432.3



PARECER

A Banca Examinadora designada para avaliar a defesa da Dissertação de Mestrado de **LETÍCIA GONÇALVES**, intitulada: “**Determinação dos atributos físicos, da capilaridade e da permeabilidade hidráulica de um solo argiloso ao fluxo de água e combustíveis**”, do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, após análise do texto e arguição do candidato, emitem parecer pela “**APROVAÇÃO**” da referida Dissertação. O candidato atende assim um dos requisitos para a obtenção do título de **Mestre em Ciência do Solo - Área de Concentração Solo e Ambiente**.

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, em Curitiba, 09 de julho de 2015.

Prof. Dr. Robson André Armino, Presidente

Prof. Dr. Jorge Luiz Moretti de Souza, Iº. Examinador

Prof. Dr. Matheus Durães, IIº. Examinador

Prof. Dr. Eduardo Teixeira da Silva, IIIº. Examinador

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pelo Dom da Vida;

À minha família pelo incentivo e eterno apoio, mesmo nos momentos de ausência.

Ao meu orientador, Prof. D.Sc. Robson André Armindo, pela amizade, paciência, pelas inúmeras críticas, e por ensinar que tudo pode melhorar um pouco mais;

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, pela oportunidade em cursar o mestrado;

Ao Departamento de Solos e Engenharia Agrícola e sua chefia, pela liberação parcial, possibilitando que pudesse cursar o mestrado;

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solos pelos inúmeros ensinamentos;

Aos funcionários do Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, principalmente à Carla Gomes de Albuquerque e Josianne Meyer, por auxiliar nas realizações do preparo das amostras e alguns ensaios importantes para este trabalho;

Aos meus amigos pelo apoio;

Ao Núcleo de Atividades em Engenharia de Biosistemas (NAEB), principalmente a Alessandra, Clayton, Tuti, Maria Eliza, Luiza, Briane, Sobenko e Lavito pela ajuda no decorrer do trabalho.

LISTA DE SÍMBOLOS A ABREVEATURAS

BTEX: Benzeno, Tolueno, Xileno, Etilbenzeno

LNAPL: *Light Non Aqueous Phase Liquid*, ou fase líquida não aquosa leve.

DNAPL: *Dense Non Aqueous Phase Liquid*, ou fase líquida densa.

r: Correlação de Pearson

RMSE: Raiz quadrada do erro médio

AIC: Critério de informação de Akaike

BIC: Critério de informação Baysiano

η : Viscosidade dinâmica

σ : Tensão de cisalhamento

γ : Taxa de cisalhamento

ν : Viscosidade cinemática

ρ : Densidade ou massa específica

$\Delta\psi_T$: Variação do potencial hidráulico

K: Coeficiente de permeabilidade hidráulica

q: Densidade de fluxo

h: Carga hidráulica

K_e : Permeabilidade intrínseca

g: Aceleração da gravidade

φ : Ângulo de contato líquido – sólido

ρ_p : Densidade das partículas

ρ_{ss} : Densidade do solo seco

α : Porosidade

H: Altura de ascensão capilar

T: Temperatura

R: Constante universal dos gases

SUMÁRIO

RESUMO GERAL	vii
GENERAL ABSTRACT.....	viii
INTRODUÇÃO GERAL	1
1. CAPÍTULO I. ATRIBUTOS FÍSICOS, CAPILARIDADE E PERMEABILIDADE HIDRÁULICA DO SOLO AO FLUXO DE ÁGUA E COMBUSTÍVEIS - REVISÃO DE LITERATURA-.....	6
1.1. Resumo.....	6
1.2. Abstract.....	7
1.3. Introdução.....	8
1.4. Revisão de Literatura	10
1.5. Conclusões	28
1.6. Literatura Citada	29
2. CAPÍTULO II. VARIABILIDADE ESPACIAL DOS ATRIBUTOS FÍSICOS DE UM CAMBISSOLO.....	33
2.1. Resumo.....	33
2.2. Abstract	34
2.3. Introdução.....	35
2.4. Material e Métodos.....	37
2.5. Resultados e Discussão	40
2.6. Conclusões	47
2.7. Literatura Citada.....	48
3. CAPÍTULO III. VARIABILIDADE ESPACIAL DA PERMEABILIDADE DO SOLO AO FLUXO DE ÁGUA E COMBUSTÍVEIS.....	50
3.1. Resumo.....	50
3.2. Abstract	51
3.3. Introdução.....	52
3.4. Material e Métodos.....	54
3.5. Resultados e Discussão	60
3.6. Conclusões	70
3.7. Considerações Finais.....	71
3.8. Literatura Citada.....	72
CONCLUSÃO GERAL	74

DETERMINAÇÃO DOS ATRIBUTOS FÍSICOS, DA CAPILARIDADE E DA PERMEABILIDADE HIDRÁULICA DE UM SOLO ARGILOSO AO FLUXO DE ÁGUA E COMBUSTÍVEIS.

Autor: Letícia Gonçalves

Orientador: Prof. D.Sc. Robson André Armindo

Co-Orientador: Prof. D.Sc. Jorge Luiz Moretti de Souza

RESUMO GERAL

Com o aumento da industrialização houve um forte crescimento na produção de combustíveis derivado do petróleo. Assim, desde a sua produção até a revenda para os consumidores podem ocorrer inúmeros acidentes ambientais, principalmente tombamentos de trens e caminhões, bem como o vazamento de tanques de postos de combustíveis. Deve-se atentar nesses acidentes que os derivados de petróleo possuem os chamados BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno), que ocasionam diversos danos ao solo, na flora, fauna e na saúde humana, devido a sua alta toxicidade. Assim, parte do derrame de combustíveis se infiltra no solo movimentando-se de acordo com suas propriedades físicas (massa específica e viscosidade) e com as propriedades físicas do meio poroso (densidade, porosidade, permeabilidade hidráulica e continuidade porosa). Neste trabalho, teve-se como objetivo avaliar a variabilidade espacial dos atributos físicos do solo e, especificamente, da permeabilidade hidráulica ao fluxo de água e combustíveis. Trinta e duas amostras de solo deformadas, com três repetições, e trinta e duas amostras não deformadas, também com três repetições, foram coletadas em uma área de 0,5 ha em uma profundidade de 0-0,20 m em espaçamento de 15x15m. Em laboratório, determinou-se a textura pelo método do densímetro, a densidade do solo (ρ_s) pelo método do anel volumétrico, a densidade das partículas (ρ_p) pelo método do balão volumétrico, a porosidade pela diferença entre a unidade e a razão ρ_s/ρ_p e a permeabilidades hidráulicas: água (K_{ag}), gasolina (K_g) e diesel (K_d) pelo permeâmetro de carga variável. Os resultados foram analisados por meio da estatística clássica e da geoestatística. O solo da área estudada foi classificado como argiloso e seus demais atributos estavam dentro do esperado não evidenciando compactação. A K_g foi em média 4 vezes maior do que a K_{ag} . Já a K_d foi, em média, 1,2 vezes maior que a permeabilidade do solo à água. Tais resultados podem ser explicados por algumas características físico-químicas dos combustíveis que reagem com as cargas das argilas, ocorrendo a desidratação do solo, favorecendo o aparecimento de fissuras, ocasionando assim fluxo preferencial. No caso do diesel, a diferença foi pequena, pois mesmo havendo a formação das fissuras no solo, sua alta viscosidade em comparação a água é em média 3 vezes maior. Essas características dos líquidos também fazem com que a permeabilidade intrínseca do solo argiloso seja dependente dos líquidos. Assim, havendo um acidente, a pluma de contaminação dos combustíveis atingirá mais facilmente o lençol freático. O coeficiente de variação foi médio para os atributos físicos do solo e alto para a permeabilidade hidráulica e permeabilidade intrínseca (K_e), necessitando-se do uso da geoestatística. Os semivariogramas das variáveis analisadas foram ajustados, por meio do pacote geoR do software R, encontrando-se os modelos *wave* e esférico na maioria dos ajustes, baseando-se no critério do *Akaike Information Criterion* (AIC) e *Bayesian Information Criterion* (BIC). Os alcances práticos para as variáveis areia, silte, argila, ρ_s , ρ_p , porosidade, K_{ag} , K_g , K_d , K_{eag} , K_{eg} , K_{ed} foram 42,78; 29,74; 46,44; 45,52; 15,21; 22,91; 33,67; 24,34; 28,14; 26,90; 33,23 e 23,49 m, respectivamente.

Palavras-chave: condutividade, contaminação, gasolina, diesel.

SPATIAL VARIABILITY OF PHYSICAL ATTRIBUTES AND OF THE SOIL PERMEABILITY TO WATER AND GAS.

Author: Letícia Gonçalves

Advisor: Professor D.Sc. Robson André Armindo

Co-Advisor: Prof. D.Sc. Jorge Luiz Moretti de Souza

GENERAL ABSTRACT

The increasing demand for fuels raises risk of environmental accidents, mostly tipping trains and trucks and spills from storage containers. This kind of accident causes damages in soil, flora, fauna and human health, due to the high toxicity of some fuel components, specially the BTEX (Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylene). The fate and behavior of spilled fuel on soils mainly depend on soil physical properties (density, porosity, permeability, pore continuity) and fuel physical properties (density and viscosity). This study aimed to evaluate the spatial variability of soil physical attributes, especially the soil permeability to water and fuels. The experiment used thirty-two deformed soil samples and thirty-two undisturbed soil samples, both with three replicates, in an area of 0.5ha at a depth of 0-0.20m, at a spacing of 15x15m. In the lab, it was determined texture, bulk density (ρ_s), particle density, porosity and the saturated hydraulic permeability (K_w), gasoline permeability (K_g) and diesel permeability (K_d) by variable-head permeameter. Results were analyzed by classical statistics and geostatistics. The studied soil was classified as clay and its other attributes were as expected, without compaction evidences. The K_g was average 4 times bigger than K_w , while K_d was average 1.2 times bigger than K_w . These found results can be due to some physical-chemical characteristics of fuels that react with loads clay, occurring soil dehydration and formation of fissures inducing preferential flow. The difference between K_d and K_w was smaller because of its large viscosity. These chemical characteristic of fluids makes the water, gasoline and diesel intrinsic permeability (K_{ew} , K_{eg} , K_{ed}) different from each other. Thus, if there will be an accident, the fuel plume will reach more easily the water table. There was a coefficient of variation between average for soil physical properties and high for the hydraulic permeability and intrinsic permeability, allowing the use of geostatistics. The semivariogram adjustments were realized by GeoR package, in software R, with best results to wave and spheric models for the most cases, based on the Akaike Information Criterion (AIC) and Bayesian Information Criterion (BIC). The practical range for the variables sand, silt, clay, ρ_s , ρ_p , porosity, K_w , K_g , K_d , K_{ew} , K_{eg} , K_{ed} were 42.78; 29.74; 46.44; 45.52; 15.21; 22.91; 33.67; 24.34; 28.14; 26.90; 33.23 and 23.49 m, respectively.

Keywords: conductivity, contamination, gasoline, diesel.

INTRODUÇÃO GERAL

A necessidade da utilização de combustíveis fósseis vem aumentando cada vez mais devido à necessidade de geração de energia ocasionada principalmente pelo crescimento da industrialização, uma vez que o consumo de energia no mundo cresce cerca de 1% ao ano para os países desenvolvidos e pode chegar a 4% aos países em desenvolvimento e deve dobrar nos próximos 30 anos (Goldemberg, 2000). Assim, segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP, 2013), o Brasil possui 152 poços exploratórios, sendo uma produção em 2014 de aproximadamente 820 milhões barris/ano de petróleo (ANP, 2015).

Assim, ao relacionar a produção, transporte e comercialização de derivados de petróleo, dentre eles o diesel combustível e a gasolina, verifica-se a existência de acidentes, tais como vazamentos em tanques de armazenamento e dutos, tombamentos de caminhões e trens de transporte, entre outros.

Verificando esses acidentes no Brasil, contata-se que no ano de 2014, a região que possuiu o maior índice de acidentes ambientais ocasionados por combustíveis derivados de petróleo, foi o nordeste com 33,3%, seguido pelo centro-oeste com 26,7%, sudeste com 20%, norte com 13,3% e sul com 6,7% (IBAMA, 2015). Deste modo, as principais consequências desse desenvolvimento é o aumento do número de contaminação ambiental por tais elementos (Goldemberg, 2000).

Ao se falar de diesel, deve-se atentar aos riscos ambientais por ele causado, por possuir em sua composição benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), que podem causar diversos problemas para a saúde e meio ambiente, devido a sua alta toxicidade (Serrano, 2006). Com a gasolina, as preocupações referentes ao meio ambiente não são diferentes, pois, além de ser composto por uma cadeia de hidrocarbonetos variando entre 4 e 12 carbonos, e também possuir os chamados BTEX assim como o diesel, a gasolina comercializada no Brasil possui 25% de etanol, pois ele aumenta a octanagem da gasolina e reduz as emissões atmosféricas (Mariano et al., 2007). Porém, o etanol é solúvel em água, e pelo fenômeno de co-solvência, poderia agir na solubilização dos hidrocarbonetos. Dessa forma, um acidente ambiental com esse combustível se alastraria mais, atingiria uma maior área de solo, e uma maior concentração atingiria as águas subterrâneas (Corseuil e Marins, 1997; Niven, 2005).

Desse modo, ao ocorrer um derrame de derivados de petróleo há uma alteração no ambiente, principalmente relacionado ao pH e aeração do solo, dependendo da

concentração (Lapinskienė et al., 2006). Ocorre também a modificação no crescimento de microrganismos, pois uma pequena quantidade de óleo pode elevar o crescimento populacional. Assim, os hidrocarbonetos presentes no combustível podem servir como fonte de nutrientes, porém ao aumentar a concentração do poluente, ocasiona-se um efeito tóxico (Lapinskienė et al., 2006). Em subsuperfície, os hidrocarbonetos formadores dos derivados de petróleo subdividem-se nas fases livre, dissolvida, adsorvida ou residual e vapor. Sendo assim, a fase livre imiscível mais leve do que a água é encontrada na literatura internacional como *Non Aqueous Phase Liquid* (NAPL), quando são menos densos do que a água recebem o nome de *Light Non Aqueous Phase Liquid* (LNAPL) e quando são mais densos, recebem o nome *Dense Non Aqueous Phase Liquid* (DNAPL) (Sousa et al., 2012). Assim os hidrocarbonetos podem permanecer no solo nas formas imóveis, adsorvidos ou retidos entre os sólidos do solo, podendo atingir o nível de água subterrânea. Quando isso ocorre, os hidrocarbonetos no solo são chamados de pluma de contaminação (Mariano et al., 2007).

Atualmente, a alternativa para a correção de um dano ambiental ocasionado por combustíveis é a biorremediação, que se trata em utilizar microrganismos para a degradação dos compostos tóxicos, transformando-os em compostos neutros ou menos prejudiciais ao meio ambiente, ou seja, ocorre a mineralização dos poluentes (Mesquita, 2004). Podemos destacar como técnicas de biorremediação a utilização de microrganismos autóctones, sem a adição de qualquer tecnologia, assim sendo denominada de atenuação natural; outra forma é a adição de agentes estimuladores como por exemplo, nutrientes, oxigênio, entre outros, sendo chamado de bioestimulação; pode-se também haver a inoculação de outros microrganismos, chamando assim e bioaugmentação ou bioadição; e ainda pode haver a utilização de sistemas vegetais para remover, capturar ou degradar o poluente (Mariano et al., 2007).

No Brasil, quando se fala de áreas contaminadas, existe a Resolução do CONAMA nº 420 que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas (CONAMA, 2009). E para o Paraná, tem-se a Resolução SEMA Nº38 que dispõe sobre o licenciamento ambiental, estabelece condições e critérios para postos de combustíveis e/ou Sistemas Retalhistas de Combustíveis e dá outras providências (SEMA, 2009).

Portanto, quando se fala de contaminação em solo, além de se avaliar química e biologicamente, deve-se avaliar as suas propriedades físicas, pois essas diferenças atribuídas à textura, à capacidade de retenção de água, à matéria orgânica e à permeabilidade, que é a capacidade do solo em conduzir líquidos através dos poros, em conjunto com as características do combustível, implica em efeitos peculiares que conduzem as substâncias para diferentes distribuições e liberação no solo (Fine et al., 1997; Sousa et al., 2012).

Assim, ao se trabalhar com áreas contaminadas não se pode considerar que elas sejam uniformes, em relação as suas variáveis físico-hídricas. Mesmo em pequenas áreas, pode haver uma interpretação errônea das respostas obtidas, uma vez que a hipótese de ocorrência da dependência espacial estará sendo ignorada (Grego eVieira, 2005). Levando em consideração que os métodos tradicionais de estatística não consideram a dependência espacial entre pontos amostrais, e os atributos físicos hidráulicos do solo podem estar espacialmente correlacionados, o conhecimento dessa dependência pode contribuir para o entendimento da influência e distribuição dos atributos em certa área. Logo, a utilização da geoestatística torna-se fundamental, uma vez que a estatística clássica não permite a determinação da variabilidade espacial, deixando de considerar a distância na qual foram coletadas no campo (Silva Neto et al., 2011). Na geoestatística, parte-se do princípio que os valores medidos em um determinado local estão de alguma forma em concordância com sua distribuição espacial, assim, as observações realizadas em pequenas distâncias devem ser mais semelhantes entre si do que as realizadas em distâncias maiores (Corá et al., 2004).

Neste trabalho, teve-se como objetivo determinar a variabilidade espacial dos atributos físicos e da permeabilidade do solo ao fluxo de água e combustíveis.

O presente trabalho foi estruturado em três capítulos:

Capítulo 1- Revisão de Literatura.

Capítulo 2- variabilidade Espacial dos Atributos Físicos de um Cambissolo.

Capítulo 3- Variabilidade Espacial da Permeabilidade do Solo ao Fluxo de Água e Combustíveis.

LITERATURA CITADA

- ANP. Agencia Nacional de Petróleo Produção extração de petróleo; 2015 [acesso março e 2015]. Disponível em:
<<http://www.anp.gov.br/?pg=17019&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1384609017696>>.
- CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução nº 420 de 2009 (CONAMA 420/09) [acesso em novembro de 2014]. Disponível em:
<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>
- Corá JE, Araújo AV, Pereira GT, Beraldo JMG. Variabilidade espacial de atributos do solo para adoção de agricultura de precisão na agricultura de cana-de-açúcar. 2004; 28:1013-1021.
- Fine P, Graber E R, Yaron B. Soil interactions with petroleum hydrocarbons: abiotic processes. *Soil Technology*. 1997; 10: 133-153.
- Goldemberg J. Pesquisa e Desenvolvimento na Área de Energia. São Paulo Perspectiva. 2000; 4: 91 – 97.
- Grego CR, Vieira SR. Variabilidade espacial de propriedades físicas de solo em uma parcela experimental. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. 2005; 29: 169-177.
- Lapinskienè A, Martinkus P, Rëbzdaite V. Eco-toxicological studies of diesel and biodiesel fuels in aerated soil. *Environmental Pollution*. 2006; 142: 432-437.
- Mariano AP, Angelis DF, Bonotto D M. Monitoramento de indicadores geoquímicos e avaliação de biodegradação em área contaminada com óleo diesel. *Engenharia Sanitária e Ambiental*. 2007; 12: 296-304.
- Mesquita, A. C., Uso das técnicas de oxidação química e biodegradação na remoção de alguns compostos recalcitrantes [tese]. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro; 2004.
- Niven RK. Etanol in Gasoline: Environmental Impacts and Sustainability Review Article. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 2005; 9:535-555.
- SEMA. Secretaria Estadual do Meio Ambiente. Resolução nº38 de 2009. (SEMA 38/2009) [Acesso em março de 2015] disponível em:
<<http://www.meioambiente.pr.gov.br/>>.
- Serrano A, Gallego M, González JL. Assessment of natural attenuation of volatile aromatic hydrocarbons in agricultural soil contaminated with diesel fuel. *Environmental Pollution*. 2006; 144: 203 – 209.

Silva Neto SP, Santos AC, Leite RLL, DIM VP, Cruz RS, Pedrico A, Neto DNN. Análise espacial de parâmetros da fertilidade do solo em região de ecótono sob diferentes usos e manejos. *Ciências Agrárias*. 2011; 32: 541-552.

Sousa RP, Oliveura IB, Machado SL, Sales EA. Development of an Instrumented Channel for Multiphase Flow in Unsaturated Soils. *Soils & Rocks*. 2012; 35: 237-249.

CAPÍTULO 1. ATRIBUTOS FÍSICOS, CAPILARIDADE E PERMEABILIDADE HIDRÁULICA DO SOLO AO FLUXO DE ÁGUA E COMBUSTÍVEIS

- REVISÃO DE LITERATURA-

RESUMO

A permeabilidade hidráulica e a ascensão capilar estão relacionadas ao movimento de água em meios porosos, e podem ser extrapoladas para outros líquidos como a gasolina e o diesel. As características físico-químicas desses combustíveis irão influenciar tanto na permeabilidade como na ascensão capilar. Desse modo, para combustíveis, deve-se atentar para a toxicidade, pois pode causar diversos danos ao meio ambiente e para a saúde humana. Alguns trabalhos já relataram a movimentação de líquidos orgânicos com características semelhantes aos combustíveis e suas interações no solo.

Uma vez que o solo seja um meio não homogêneo, deve-se utilizar ferramentas estatísticas que permitam uma correta averiguação da dependência espacial em uma área em estudo. Assim, desde que haja dependência amostral, é possível a utilização da geoestatística para a verificação da variabilidade espacial, bem como a estimativa das variáveis de estudo para locais não amostrados.

Palavras-chave: Movimento de líquidos; combustíveis; variáveis do solo.

CHAPTER 1. DETERMINATION OF PHYSICAL ATTRIBUTES, THE CAPILLARY AND HYDRAULIC CLAY SOIL OF WATER AND GAS – LITERATURE REVIEW.

ABSTRACT

The hydraulic permeability and capillarity are related to water movement in porous media, and can be extrapolated to other liquids such as gasoline and diesel. The physicochemical characteristics of these fuels will influence both the permeability and the capillary rise. In the case of fuels, attention should be paid to their toxicity, which can cause extensive damage to the environment and human health. Some studies have reported the movement of body fluids with similar characteristics to fuels and their interaction in the soil. As we know that soil is a non homogeneous system, we should use statistical tools that allow an investigation of the spatial dependence in the area of study. Thus, since there is sample dependent, the use of geostatistics for checking spatial variability, as well as the estimate for non-sampled locations is possible.

Keywords: Liquid Movement; fuels; soil attributes.

1.3. INTRODUÇÃO

No estudo do movimento de líquidos no solo, pode-se citar a lei de Darcy, que descreve a permeabilidade hidráulica do solo saturado, e da ascensão capilar, descrita pela equação de Laplace, que por meio de forças de adesão e coesão faz com que o líquido suba por tubos capilares. As duas equações dependem das características do fluido (massa específica, viscosidade) e de propriedades do solo, podendo ser extrapoladas para líquidos como combustíveis. Uma vez que ao ocorrer acidentes ambientais como tombamentos de trens, vazamentos de dutos e tanques de postos de combustíveis, parte destes líquidos irá escoar e parte irá se infiltrar no solo. Algumas partículas dos combustíveis ficarão retidas no solo e com o tempo poderão ser liberadas, aumentando a pluma de contaminação tanto verticalmente como horizontalmente (Schneider, 2005). Devido às propriedades de ascensão capilar, os combustíveis retidos nas partículas do solo podem ser liberados na atmosfera.

A grande problemática de um derramamento de combustíveis no solo é a alta toxicidade desses líquidos, causando danos diversos tanto para a saúde humana, quanto para a fauna e flora do solo (Fonotti et al., 2009).

Diversos trabalhos como os de Anderson et al. (1985), Brown e Anderson (1983), Cardoso (2011), Host-Madsen e Jansen (1992), Kechavarzi et al. (2000), McDowell e Powers (2003), Souza et al (2012) estudaram o fluxo de líquidos imiscíveis no solo. Já outros trabalhos, como os de Dicarlo et al. (2000), Kamon et al. (2004) e Kechavarzi et al. (2005), verificaram a interação de líquidos imiscíveis com o fluxo de águas subterrâneas, bem como de Bucalá et al. (1994), que estudou a recuperação do óleo.

Uma vez que o solo não seja um sistema homogêneo (Grego e Vieira, 2005), torna-se necessária a utilização de uma ferramenta que permita a verificação dos seus atributos distribuídos corretamente. Deste modo, se utiliza a geoestatística a fim de se verificar a dependência espacial bem como a determinação de locais não amostrados em uma determinada área. Assim, por meio da *krigagem* é possível interpolar os dados e obter mapas temáticos com a distribuição dos valores dos atributos.

Deste modo, obtendo-se os mapas temáticos de cada atributo de interesse, é possível realizar a matriz de correlação de cada mapa, utilizando não somente os valores dos pontos amostrados, mas de toda superfície krigada, que foram determinados pela geoestatística.

Assim, neste capítulo, teve-se por objetivo apresentar e discutir uma busca bibliográfica dos temas de maior relevância para o estudo do fluxo de água e combustíveis no solo.

1.4. REVISÃO DE LITERATURA

1.4.1. ACIDENTES AMBIENTAIS

Com o grande aumento da necessidade de geração de energia, devido a crescente demanda da industrialização, fez-se necessário o aumento da produção de combustíveis derivados de petróleo, dentre eles a gasolina e o diesel (Goldemberg, 2000). Segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP), o Brasil possui cerca de 160 poços exploratórios, com uma produção de aproximadamente 600 milhões de barris de petróleo (ANP, 2014).

Desse modo, quando se relaciona produção, transporte e comercialização de derivados de petróleo, se torna inevitável citar acidentes ambientais. De acordo com o IBAMA, em 2014, 39,5% dos acidentes ambientais foram relacionadas com combustíveis derivados de petróleo (IBAMA, 2015). Dentre os acidentes ocorridos, desde a produção até a revenda, o vazamento em postos de combustíveis são os mais preocupantes, pois os tanques de armazenamento podem possuir vazamentos, devido a sua vida útil de 25 anos, e a maioria foram construídos na década de 70 (Conseuil e Marins, 1997). Assim, os fatores contribuintes para os vazamentos são a corrosão, falhas estruturais do taque ou da tubulação, instalação inadequada, entre outros. Após a ocorrência de um vazamento, pode dar-se início a contaminação do solo e posteriormente do lençol freático afetando a saúde humana e ocasionando diversos danos ambientais (Cardoso, 2006).

1.4.2. CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS COMBUSTÍVEIS

Os combustíveis derivados de petróleo são utilizados em larga escala pela sociedade. Com isso, faz-se necessário o aumento das indústrias produtoras de derivados e as beneficiadoras. O aumento da utilização atual desses derivados faz parte do cotidiano das pessoas (Finotti, 2003).

1.4.2.1. Gasolina

A gasolina é um dos mais importantes derivados do petróleo, estando presente em sua composição uma mistura de mais de quatrocentos hidrocarbonetos, no qual o produto final depende da sua origem e dos processos de produção (destilação,

alquilação, hidrocraqueamento, craqueamento catalítico, craqueamento térmico, reforma catalítica, entre outros). Os hidrocarbonetos presentes na gasolina pertencem principalmente a classe das parafinas, olefinas, naftenos e aromáticos, e em menor quantidades, compostos oxigenados, compostos tóxicos contendo enxofre, oxigênio, benzeno, metais e nitrogênio (Carvalho e Filho, 2014).

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) classifica a gasolina em tipo A, aquela que é obtida diretamente nas refinarias com venda não permitida em postos de combustíveis; e tipo C, que é obtida para comercialização por meio da adição de álcool etílico anidro na gasolina do tipo A com proporção volumétrica de 25% (ANP, 2014).

O Brasil é o país onde mais se mistura etanol anidro em gasolina com proporção volumétrica que varia entre 20 e 26%. Embora traga benefícios econômicos para o país, essa mistura modifica o comportamento físico-químico de diversos compostos presentes na gasolina que podem trazer vários efeitos adversos para o meio ambiente. À medida que se aumenta a concentração de etanol, há o aumento da solubilidade desses compostos na água subterrânea. Tal fenômeno é caracterizado como co-solvência e pode provocar o aumento da magnitude da contaminação (Finotti et al., 2009). Ademais, o etanol presente na gasolina interage com os hidrocarbonetos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) podendo causar efeitos que não ocorrem na gasolina do tipo A. Além do aumento da solubilidade dos BTEX em água, pode ocorrer o aumento da mobilidade dos BTEX dissolvidos na água subterrânea e a possibilidade de que a presença do etanol possa dificultar a biodegradação natural dos BTEX, aumentando assim a persistência desses compostos na água subterrânea (Conseuil e Marins, 1997).

Uma vez que o etanol seja totalmente solúvel em água e sua concentração maior do que as dos BTEX na mistura com a gasolina, a diminuição do retardo no deslocamento dos BTEX na água subterrânea causada pela absorção do solo pode ocorrer. Ressalta-se ainda que podem ocorrer a biodegradação preferencial do etanol e, com isso, o consumo de todo oxigênio necessário para a degradação dos hidrocarbonetos, ou, ainda, o aumento da toxicidade para os microrganismos responsáveis pela degradação dos BTEX (Conseuil e Marins, 1997).

1.4.2.2. Diesel

O desenvolvimento do motor de combustão interna por Rudolph Diesel em 1890 e o sistema de injeção direta de combustível por Bosh em 1927 alavancaram a produção de um dos subprodutos da destilação do petróleo, o diesel (Souza, 2008)

A caracterização química do óleo diesel é constituída por frações leves de querosene e naftas (5 a 10% da concentração) e frações mais densas, como o óleo leve, com temperaturas de destilação entre 160 e 380°C, que são obtidas por meio do craqueamento catalítico do petróleo. Assim, essa mistura complexa possui n-parafinas, parafinas ramificadas, cicloalcanos, e são complementadas com aditivos antioxidante, anticorrosivos, antiespumantes, desemulsificantes, melhoramento de lubricidade, escoamento e cetano (Lauro, 2006; Souza, 2008).

Contudo, pode haver uma variação na composição dos hidrocarbonetos do óleo diesel devido à estação do ano, pois em estações mais frias as refinarias incluem um teor maior de componentes de baixa temperatura de ebulição e em climas mais quentes adicionam elementos com maior temperatura de ebulição (Speight, 2006).

No Brasil, segundo a Resolução 42/2009 da Agência Nacional do Petróleo (ANP, 2009), para que uma amostra de diesel seja adequada para consumo, é necessário que haja um valor de massa específica entre 820 a 850 kg m⁻³ para diesel contendo 50 mg kg⁻¹ de enxofre (S50), 820 a 865 kg m⁻³ para diesel contendo 500 mg kg⁻¹ de enxofre (S500) e 820 a 880 kg m⁻³ para diesel contendo 1800 mg kg⁻¹ (S1800).

1.4.3. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DOS COMBUSTÍVEIS

Pode-se perceber que as características dos combustíveis que influenciam na permeabilidade do solo são principalmente a densidade, viscosidade e constante dielétrica dos líquidos, sendo que as duas primeiras são influenciadas pela temperatura (Cardoso, 2011).

Desse modo, a constante dielétrica de um fluido é uma propriedade que se refere à capacidade dessa substância em manter uma carga elétrica. Portanto, esse valor está associado ao fluido possuir a capacidade de ser isolante elétrico. Ao possuir baixa constante significa que a substância é um mau isolante, e quando possui alto valor de constante dielétrica significa ser um bom isolante elétrico (Ribeiro, 2003). Na presença

de líquidos com baixa constante dielétrica no solo, como é o caso dos líquidos orgânicos, há o favorecimento e a formação de aglomerados e rachaduras causadas pela desidratação do solo, de forma a permitir uma passagem mais fácil para os líquidos, fazendo com que a permeabilidade hidráulica seja maior. Quanto menor for a constante dielétrica, menor será a probabilidade desses líquidos serem adsorvidos pelas argilas (Anderson et al., 1985; Brown e Anderson, 1983).

A viscosidade pode ser considerada como a dificuldade ou a facilidade que um fluido possui ao escoar, sendo considerado o efeito de coesão entre as moléculas do fluido. Pode ser considerada também como o atrito ocorrente quando uma camada de fluido é forçada a se mover em relação à outra (Ribeiro, 2003).

Assim, pode-se observar na Tabela 1.1 os valores dessas constantes para os líquidos a serem utilizados no estudo, com a temperatura padrão de 25°C.

Tabela 1.1. Características físicas dos líquidos.

Líquido	Viscosidade μ (Cp)	Massa específica ρ (kg m ³)	Const. Dielétrica ξ (-)
Água	1,00	1000	80,0
Gasolina	0,54	740	9,06
Diesel	3,75	830	2,13

Fonte: Adaptado de Cardoso, 2011

1.4.4. VISCOSIDADE DOS LÍQUIDOS

A viscosidade dinâmica ou absoluta (η) de um fluido pode ser determinada pela resistência interna oferecida ao movimento relativo das diferentes partes desse fluido (resistência ao fluxo), ou seja, é a propriedade que determina o grau de resistência do fluido a uma força cisalhante (Equação 1.1) (Barnes et al., 1989; Canciam, 2014).

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dx} \quad (1.1)$$

em que:

F/A : força por unidade de área, N m⁻²; dv/dx : variação da velocidade pela distância, s⁻¹; η : coeficiente de proporcionalidade, Pa s⁻¹.

Assim, a determinação da viscosidade leva em consideração que o fluido é constituído por moléculas intercaladas por posições desocupadas, e essas moléculas,

mesmo com o fluido em repouso movem-se com o intuito de preencher essas posições desocupadas. Desse modo, a viscosidade está relacionada com a força que tende a se opor a esse movimento, sendo uma medida de fricção interna, portanto, quanto maior o grau de fricção interna, maior será a viscosidade (Barnes et al., 1989; Canciam, 2012). A equação 1.1 pode ser reescrita conforme a Equação 1.2.

$$\eta = \frac{\sigma}{\gamma} \quad (1.2)$$

em que:

η : coeficiente de viscosidade dinâmica, Pa s⁻¹; σ : tensão de cisalhamento, N m⁻¹; γ : taxa de cisalhamento, s.

Ao se relacionar a viscosidade dinâmica com a massa específica de um fluido, obtém-se a viscosidade cinemática (Equação 1.3) (Carvalho e Oliveira, 2008).

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (1.3)$$

em que:

ν : viscosidade cinemática, m² s⁻¹; η : coeficiente de viscosidade dinâmica Pa s⁻¹; ρ : massa específica do fluido, kg m⁻³.

Desse modo, percebe-se a redução da viscosidade absoluta dos líquidos com o aumento da temperatura. Tal fato ocorre devido ao maior distanciamento entre as moléculas provocadas durante o aquecimento (Canciam, 2014).

O escoamento de um líquido pode ser considerado um processo térmico, no qual as moléculas extrapolam a energia de ativação de fluxo viscoso (Bringel et al., 2009). Portanto, a energia de ativação de fluxo viscoso indica a sensibilidade da viscosidade absoluta devido a alterações na temperatura. Assim, quanto maior for a energia de ativação de fluxo viscoso, maior será a influência da temperatura (Silva, 2008; Canciam, 2014).

Segundo Giap (2010), a temperatura afeta a viscosidade absoluta de líquidos como óleos vegetais e pode ser determinada pela equação de Arrhenius (Equação 1.4).

$$\eta = \eta_{\infty} \cdot 10^{\left(\frac{E_a}{R.T}\right)} \quad (1.4)$$

em que:

η : coeficiente de viscosidade dinâmica, Pa s⁻¹; η_{∞} : coeficiente de viscosidade absoluta quando a temperatura tende ao infinito, Pa s⁻¹; E_a : energia de ativação de fluxo viscoso, J mol⁻¹; R : constante universal dos gases, J mol⁻¹ K⁻¹; T : temperatura, K.

1.4.5. HIDROCARBONETOS NO SOLO

Quando os hidrocarbonetos estão em superfície saturada ocorre a formação bifásica devido tais compostos serem imiscíveis com a água. Assim, essa fase composta por tais elementos imiscíveis são denominados NAPL (*Non Aqueous Phase Liquid*), ou fase líquida não aquosa. Dessa forma, de acordo com a densidade dos hidrocarbonetos há uma denominação:

- LNAPL (*Light Non Aqueous Phase Liquid*), ou fase líquida não aquosa leve. Essa fase é caracterizada por ser menos densa do que a água. Tal característica é associada a compostos como gasolina, diesel e querosene, sendo originados do refino do petróleo (Mariano et al., 2008; Sousa et al., 2012).

- DNAPL (*Dense Non Aqueous Phase Liquid*), ou fase líquida densa. Nessa fase, o composto caracteriza-se por ser mais denso do que a água. Compostos com essas características estão associados a atividades industriais, nas quais utilizam-se hidrocarbonetos clorados, bifenilas policloradas (PBCs), antraceno, pireno, e fenol por exemplo (Mariano et al., 2008; Sousa et al., 2012).

Desse modo, quando se trata de transporte de hidrocarbonetos no solo, observa-se a formação de quatro fases distintas: fase líquida residual, fase líquida livre, fase dissolvida e fase vapor, sendo que tais fases regula o processo de migração dos compostos no solo (Mariano et al., 2008; Cardoso, 2011).

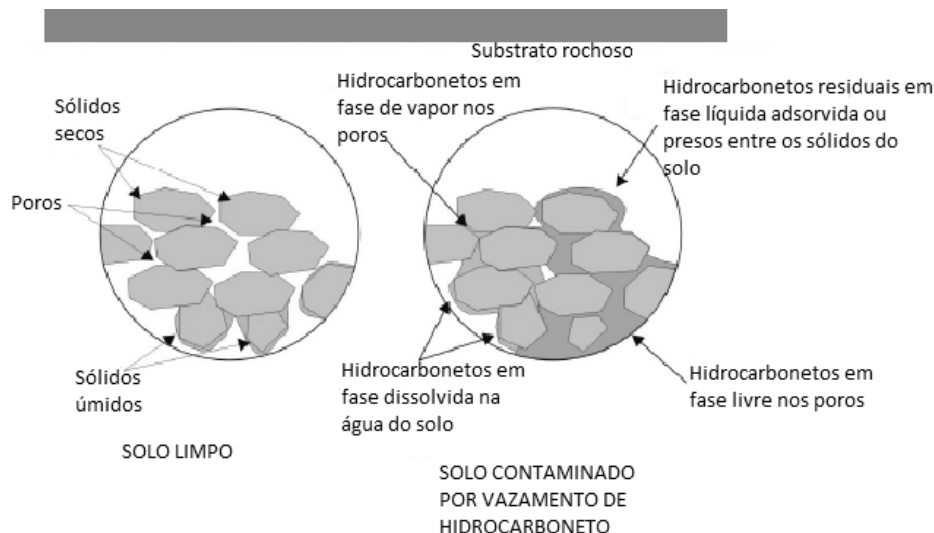


Figura 1.1. Diferentes fases dos hidrocarbonetos no solo
 Fonte: Mariano et al., 2008

Assim, o movimento de LNAPL na zona não saturada do solo ocorre verticalmente pela ação da gravidade e é controlada inicialmente pela viscosidade e massa específica do contaminante, percorrendo os caminhos preferenciais, preenchendo as fraturas e os poros do solo em direção ao lençol freático. A não uniformidade da subsuperfície do solo, principalmente relacionada aos poros, pode ocasionar o espalhamento lateral e a retenção durante a migração. A tensão superficial entre o solo-ar e o solo-água, bem como as formas capilares podem gerar massas residuais de LNAPL, que ficam retidas nos poros por longos períodos de tempo (Sharma e Mohamed, 2003; Schneider, 2005).

1.4.6. CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS SOLOS

1.4.6.1. Permeabilidade Hidráulica

A permeabilidade hidráulica, ou coeficiente de permeabilidade hidráulica, é uma das propriedades físicas do solo mais importantes no estudo do movimento da água no solo, na qual representa a facilidade com que a água atravessa certa porção do meio poroso, movida pelo gradiente de potencial total da água entre dois pontos no solo (Hurtado et al., 2005; Libardi, 2012). Desse modo, a permeabilidade hidráulica pode ser determinada por meio da equação de Darcy (Equação 1.6).

$$q = -K \frac{\Delta\psi_T}{L} \quad (1.6)$$

em que:

q : densidade de fluxo, $m s^{-1}$; K : permeabilidade hidráulica do solo na saturação, $m s^{-1}$; $\Delta\psi_T$: variação do potencial total hidráulico, m ; L : altura do anel no qual a amostra foi coletada, m .

Deste modo, pode-se dizer que a permeabilidade hidráulica do solo é determinada principalmente pela geometria e continuidade porosa preenchidos por água, assim, se tornam dependentes da forma, arranjo, quantidade e continuidade dos poros (Mesquita e Moraes, 2004).

A água divide o espaço poroso do solo com o ar, sendo que os microporos retêm água, por capilaridade e adsorção, e os macroporos se destinam a aeração do solo, uma vez que a força da gravidade é capaz de drenar água, permitindo que o ar preencha o espaço. Desse modo, quando o solo não está saturado, a permeabilidade hidráulica é altamente dependente da meso e da microporosidade. Assim, dependendo da distribuição dos vários tipos de poros nos solos, a água pode se movimentar com maior ou menor dificuldade (Brito, 2010).

O coeficiente de permeabilidade hidráulica, ou simplesmente permeabilidade hidráulica, pode ser determinado pelo método do permeâmetro de carga constante (Equação 1.7), ou pelo método do permeâmetro de carga decrescente (Equação 1.8). Sugere-se a utilização do permeâmetro de carga decrescente para amostras de solo que apresentam permeabilidade, em módulo, menor que $2 \cdot 10^{-6} m s^{-1}$ (Libardi, 2012).

$$K = - \frac{q}{\left(1 + \frac{h}{L}\right)} \quad (1.7)$$

em que:

K : permeabilidade hidráulica do solo saturado, $m s^{-1}$; q : densidade de fluxo, $m s^{-1}$; h : carga hidráulica constante, m ; L : altura do anel no qual a amostra foi coletada, m .

$$K = - \frac{L}{\Delta t} \ln \left(\frac{h_{(t=0)} + L}{h_{(t=t)} + L} \right) \quad (1.8)$$

em que:

K : permeabilidade hidráulica do solo saturado, $m s^{-1}$; h : carga hidráulica nos tempos $t=0$ e $t=t$, m ; L : altura do anel no qual a amostra foi coletada, m ; Δt : intervalo de tempo para a coleta da água, s .

A determinação da permeabilidade hidráulica do solo é regulamentada pela norma NBR14545/1997, que estabelece a determinação desse coeficiente para solos argilosos a carga decrescente, com água percolando através do solo em regime laminar. Assim, na aplicação desse método, utilizam-se corpos de prova oriundos de amostras não deformadas, ou por meio da compactação de amostras deformadas, cuja a permeabilidade hidráulica seja menor que 10^{-5} m s^{-1} (ABNT, 1997).

Para a determinação do coeficiente de permeabilidade de solos granulares à carga constante, há a norma técnica NBR13292/1995 que estabelece a aplicação desse método restritamente a solos granulares que contenham, no máximo, 10% em massa de material que passa em peneira de 0,075mm (ABNT, 1995).

1.4.6.2. Permeabilidade Intrínseca

O coeficiente de permeabilidade intrínseca, ou específica, do solo é uma propriedade que representa a geometria do espaço poroso quanto ao processo de fluxo de fluido no solo (Prevedello e Armindo, 2015). Desse modo, a permeabilidade intrínseca é um atributo próprio do solo e reflete a influência conjunta das propriedades relacionadas ao espaço poroso, sendo determinada por meio da relação dos valores da permeabilidade hidráulica do solo (Equação 1.9) (Brito, 2010; Libardi, 2012; Prevedello e Armindo, 2015).

$$K_e = \frac{K \cdot \nu}{g} \quad (1.9)$$

em que:

K_e : permeabilidade intrínseca, m^2 ; K : permeabilidade hidráulica do solo, m s^{-1} ; ν : viscosidade cinemática do fluido, $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$; g : gravidade, m s^{-2} .

Porém, segundo Cardoso (2011), quando se trata de solos com argilas, a permeabilidade intrínseca não é independente ao fluido permeante, devido às cargas elétricas na superfície do mineral e a alta superfície específica. Assim, os fenômenos de interação elétrica fluido/sólido apresentam grande influência na permeabilidade intrínseca afetando o coeficiente de permeabilidade intrínseca, que passa a depender tanto do fluido como das propriedades do solo.

1.4.6.3 Ascensão Capilar

O movimento capilar é devido a ação de forças de adesão, coesão molecular e tensão superficial que atuam no solo. As partículas sólidas do solo que compõe sua matriz, atraem as moléculas de água pelo fenômeno de adesão molecular e esta é transmitida por meio da massa de água mediante a coesão molecular. O movimento ocorre das áreas com mais umidade para as áreas de menor umidade. Tal fenômeno é explicado pela equação de Laplace (Equação 1.10) (Libarbi, 2012).

$$H = \frac{2\sigma \cos \varphi}{\rho g r} \quad (1.10)$$

em que:

H : altura, m; σ : tensão superficial, N m⁻¹; φ : ângulo de contato líquido sólido, °; ρ : massa específica do líquido, kg m⁻³; r : raio do poro, m.

1.4.7. INTERAÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS NO SOLO

No estudo da interação dos combustíveis em meios porosos, como o solo, alguns trabalhos analisaram o fluxo de líquidos imiscíveis no solo, como Anderson et al. (1985), Brown e Anderson (1983), Cardoso (2011), Host-Madsen e Jansen (1992), Kechavarzi et al. (2000), McDowell e Powers (2003), Souza et al (2012). A interação com o fluxo de águas subterrâneas, como Dicarlo et al. (2000), Kamon et al. (2004), Kechavarzi et al. (2005). E a recuperação do óleo, como Bucalá et al. (1994).

A permeabilidade de solos argilosos pode ser encontrada no estudo de Anderson et al. (1985), que a analisou na saturação de solos argilosos compactados para água e líquidos orgânicos, por meio da lei de Darcy. Para o ensaio, foram utilizados sete líquidos orgânicos, tais como, xileno, heptano, anilina, etileno glicol, ácido acético, acetona, metano em quatro solos argilosos. Nesses solos, dois eram com predominância em esmectitas, que são consideradas expansivas, e dois com predominância em ilita, que não são expansivas. As amostras de solo deformadas foram preparadas e colocadas em um permeâmetro, com o intuito de realizar os ensaios (Figura 1.2).

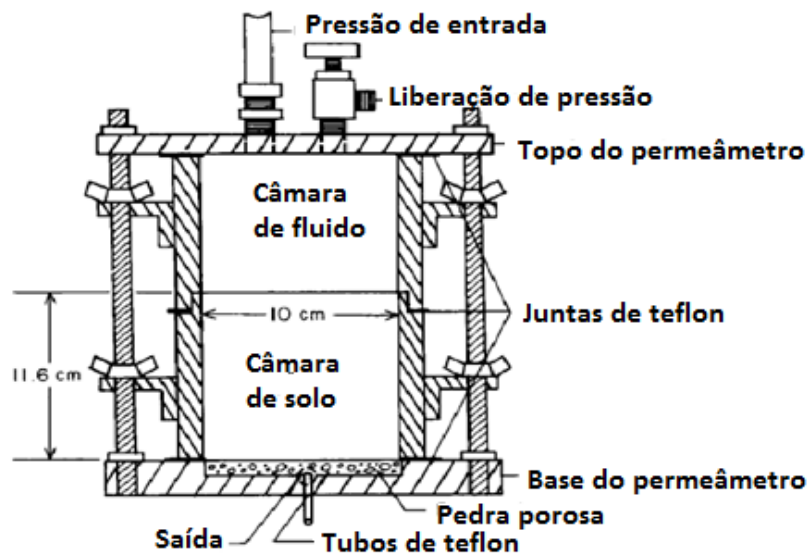


Figura 1.2. Permeâmetro utilizado por Anderson et al., 1985.
 Fonte. Anderson et al., 1985.

Verificou-se que a permeabilidade do solo aos líquidos orgânicos foi muito maior do que poderia ser explicado pela viscosidade e densidade dos mesmos. Contudo, a observação visual dos solos permeados com os líquidos orgânicos indicou a presença de fissuras e vazios no centro da massa de solo, o que não foi observado após os solos serem permeados com água. Tal fenômeno foi explicado pela constante dielétrica dos líquidos, quanto menor for essa constante, menor é o inchaço proporcionado ao solo. Como a água possui maior constante dielétrica há maior expansão do solo permeado à água, do que quando permeado aos líquidos orgânicos.

O fenômeno de fissuras e vazios foi semelhantemente observado no trabalho de Brown e Anderson (1983), que estudaram o efeito de solventes orgânicos na permeabilidade de solos argilosos. Nesse estudo, ao verificar-se que a argila possuía a característica de repelir o óleo, utilizou-se no ensaio de permeabilidade o xileno verificando-se assim que esse fluido causava a floculação da argila proporcionando o aumento da permeabilidade.

No estudo de transporte de líquidos no solo, pode-se citar também o trabalho de Cardoso (2011), que avaliou o transporte dos líquidos orgânicos automotivos gasolina, gasolina comercial, etanol, óleo diesel e óleo combustível em solos. Tal experimento foi realizado por meio de ensaios de permeabilidade realizados em diversos solos, a fim de modelar uma função de permeabilidade para esses meios. Os ensaios foram realizados em amostras deformadas valendo-se de permeâmetros de carga constante e variável. Os

resultados mostraram que em solos argilosos (70% de argila), a diferença entre a permeabilidade ao diesel e à água foi em ordem de 10.000 vezes, enquanto em solos com 27% de argila, a diferença foi na ordem de 10 vezes.

Com o intuito de verificar o fluxo multifásico de líquidos imiscíveis no solo, Host-Madsen e Jansen (1992) realizaram ensaios de permeabilidade em meios porosos utilizando areia. As amostras de solo foram colocadas em cilindros com placa porosa (Figura 1.3) para a realização de testes com água, óleo e ar, nas misturas óleo-água, ar-óleo, ar-água.

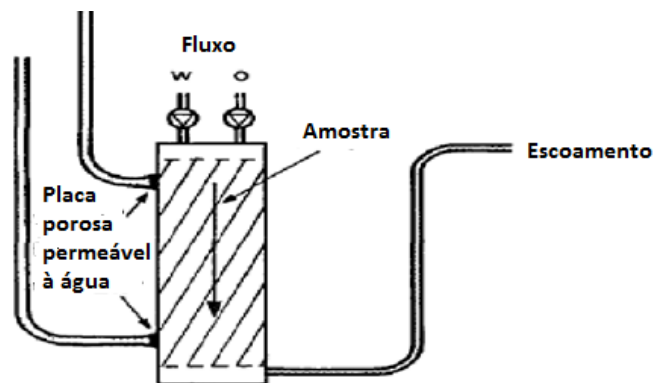


Figura 1.3. Permeâmetro utilizado no trabalho de Host-Madsem e Jansen, 1992.
Fonte: Host-Madsem e Jansen, 1992.

Desse modo, com o intuito de avaliar o grau de saturação foi empregado a técnica de atenuação de raios gama em uma calha com areia saturada (Figura 1.4), pois tal técnica é um mecanismo físico que se pode medir a saturação em sistemas trifásicos, pois os fótons gama interagem com o meio, como uma função do comprimento de onda e as propriedades físico-químicas do produto (Host-Madsem e Jansen, 1992).

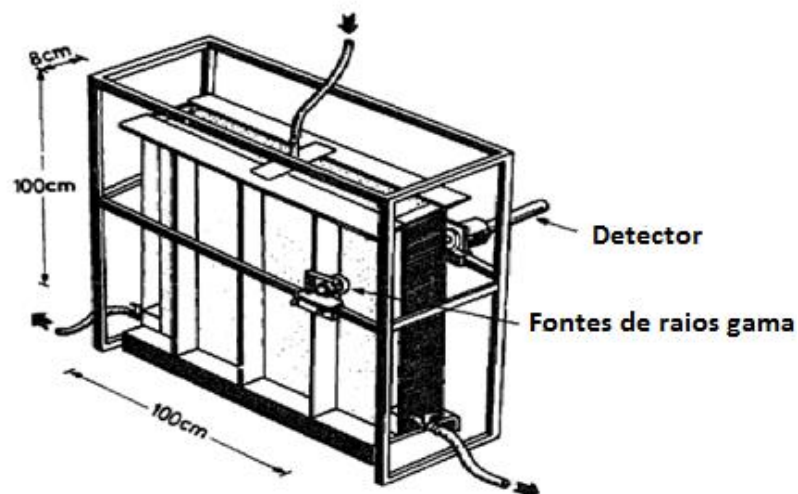


Figura 1.4. Calha utilizada na técnica de atenuação por raios gama por Host-Madsen e Jansen, 1992.
Fonte: Host-Madsem e Jansen, 1992.

Os autores ao avaliarem a curva teórica com os dados obtidos em laboratório, observou-se que a permeabilidade do solo nas misturas dos líquidos, apresentou pequena discrepância, porém na avaliação da curva obtida com a técnica de atenuação com raios gama os valores foram bem próximos.

Kechavarzi et al. (2000) utilizaram o método de análise multiespectral para determinar a dinâmica com líquidos bidimensionais, valendo-se das combinações ar e água; ar e NAPL; ar, NAPL e água com radiação infravermelho para efetuar a avaliação. Tal método permitiu o mapeamento do campo de saturação de NAPL, bem como o acompanhamento da variação de água e ar durante o fluxo de NAPL, pois as imagens captadas puderam ser adquiridas num tempo de 30s. Desse modo, houve um controle dinâmico da distribuição de NAPL, ar e água juntamente com a medição da pressão de ambos. Esse método apresentou a vantagem de ser uma ferramenta não destrutiva e não intrusiva para o estudo de fluxo multifásico em solos, uma vez que mudanças rápidas na concentração de líquidos em todo o domínio de fluxo são difíceis de medir pelo uso de técnicas convencionais.

Alguns fenômenos podem influenciar na permeabilidade do solo e no fluxo de combustíveis, tal como a molhabilidade, que representa a habilidade de um líquido em manter contato com uma superfície sólida, resultante da interação intermolecular da interface sólido-líquido (adesão). O grau de molhamento é determinado a partir do equilíbrio de forças provenientes da adesão e coesão. O ângulo formado entre o líquido e a superfície de contato com o sólido é importante nessas análises, assim quanto maior o ângulo menor será a molhabilidade (Ribeiro e Pandolfelli, 2008). Dicarlo et al. (2000), em estudo sobre o efeito da molhabilidade na permeabilidade relativa trifásica em fluxo simultâneo estabeleceram uma hierarquia de molhabilidade. Quando o solo foi saturado com água e permeado com óleo, houve uma drenagem do óleo nos poros, não observando o regime de escoamento. Porém, ao saturar o solo com óleo e permeá-lo com água houve uma alteração no coeficiente de difusão da água, tornando-o negativo. Já quando o solo foi saturado com óleo e água, e permeado com gás, observou-se que a permeabilidade ao gás foi menor quando o meio estava saturado com óleo do que quando saturado com água, uma vez que a água e o gás competem pelos maiores poros quando o meio está saturado com óleo.

Kamon et al. (2004) realizaram o estudo da influência do fluxo de água subterrânea sobre a migração de DNAPL em um aquífero livre. Em tal estudo foi utilizado um tanque com areia, e por meio desse foi possível observar a migração do

DNAPL com e sem fluxo lateral. Desse modo, sem o fluxo de águas subterrâneas observou-se que a migração de DNAPL mostrou preferência pela migração bilateral, ao invés da migração vertical (para o fundo). Já para a ocorrência de fluxo de águas subterrâneas laterais, a migração de DNAPL não foi afetada. Assim, foi percebido no estudo, que o fluxo de águas subterrâneas com gradiente hidráulico menor que $0,033 \text{ m m}^{-1}$ não transportava o DNAPL na direção transversal num aquífero confinado, que possuía uma permeabilidade hidráulica de $0,102 \text{ m s}^{-1}$. Ao contrário, esse gradiente promoveu a migração descendente do DNAPL, sendo que a pluma de contaminação do DNAPL migrava mais rápida com o fluxo lateral do que sem esse composto.

No estudo de Kechavarzi et al. (2005), simulou-se em laboratório a infiltração bidimensional de LNAPL e sua redistribuição na zona vadosa. Nesse estudo utilizou-se areia, como meio poroso, dentro de um recipiente de vidro. A saturação do meio por água foi medida por meio de tensiômetros, e para medir a pressão foram utilizadas sondas. Nesse mesmo sentido, empregou-se a técnica do infra vermelho, utilizada por Kechavarzi et al. (2000), a fim de verificar a concentração e distribuição de água e LNAPL.

Neste sentido, McDowell e Powers (2003), estudaram os mecanismos que afetam a infiltração e a distribuição da gasolina misturada com etanol na zona vadosa, por meio da técnica de imagem. Observou-se que após a ocorrência de um derramamento no solo, há a migração vertical através da zona não saturada, devido à ocorrência da força gravitacional e do espalhamento lateral por conta dos efeitos de capilaridade. Os autores ainda citam que em zonas saturadas pode ocorrer o aprisionamento do líquido em poros, pela existência da tensão superficial, ou também a evaporação, e com isso estender a pluma de contaminação.

Souza et al. (2012) teve como objetivo em seu trabalho estudar o fluxo de óleo diesel e água em solos não saturados da região da Bahia, bem como desenvolver a modelagem matemática para os experimentos de fluxo. Ao verificar os ensaios de permeabilidade, foi verificado que para os solos mais argiloso a permeabilidade ao fluxo de diesel foi maior do que à água. Em ensaios de ascensão capilar, verificou-se que o melhor modelo ajustado foi similar ao modelo de infiltração da água de Kostikov (1932).

Outros estudos citam a recuperação do óleo com métodos de tratamento do solo, como a temperatura. Nesse sentido Bucalá et al. (1994) utilizaram alta temperatura (200 a 1000°C), em tempos rápidos, observando que em temperatura inicial de 700°C e em

tempo de 0,7 s ou 300°C em 25 s, a remoção de óleo foi de aproximadamente 100%. Desse modo, observou-se que em temperaturas de 300°C não houve alterações na composição química do óleo, sendo possível sua reutilização.

1.4.8. ANÁLISE ESTATÍSTICA

1.4.8.1. Retas de Validação 1:1

A correlação de Pearson (r) (Equação 1.11) mensura a direção e o grau da relação linear entre duas variáveis quantitativas, ou seja, é uma medida de associação linear entre as variáveis. Assim, o índice r é uma medida de variância compartilhada entre duas variáveis (Filho e Junior, 2009). Desse modo, esse índice pode variar de -1 a 1, no qual há uma correlação perfeita com os valores -1 ou 1, quando o valor é 0, indica que não há nenhuma correlação, ou seja, não há relação linear entre as variáveis. Valores entre 0,10 a 0,29 indica baixa correlação, 0,30 a 0,49 indica média correlação e valores entre 0,50 e 1 há uma alta correlação (Cohen, 1988). Algumas propriedades do índice r podem ser destacadas como a não diferenciação pelo índice das variáveis dependentes e independentes, a não alteração do valor da correlação ao se alterar a unidade de mensuração das variáveis e o resultado do coeficiente possuir um caráter adimensional (Filho e Junior, 2009).

$$r = \frac{N \left(\sum_{i=1}^N E_i O_i \right) - \left(\sum_{i=1}^N E_i \right) \left(\sum_{i=1}^N O_i \right)}{\sqrt{\left[\left(N \sum_{i=1}^N (E_i)^2 \right) - \left(\sum_{i=1}^N E_i \right)^2 \right] \left[\left(N \sum_{i=1}^N (O_i)^2 \right) - \left(\sum_{i=1}^N O_i \right)^2 \right]}} \quad (1.11)$$

em que: r : coeficiente de correlação de Pearson; N : número de repetições; E_i : i -ésimo valor estimado; O_i : i -ésimo valor observado.

Assim, quanto maior o grau de precisão (índice r), menor será a Raiz Quadrada do Erro Médio (RMSE) (Equação 1.12) e menor será o Erro Médio Absoluto (EMA) (Equação 1.13), pois esses índices indicam a diferença entre as variáveis comparadas, ou seja, os desvios existentes entre essas variáveis (Almeida et al., 2005; Armindo et al., 2009).

$$\text{RMSE} = \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (O_i - E_i)^2 \right]^{0,5} \quad (1.12)$$

$$\text{EMA} = \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (O_i - E_i) \right] \quad (1.13)$$

em que:

n : número de parâmetros; E_i : i -ésimo valor estimado; O_i : i -ésimo valor observado.

1.4.8.2. Geoestatística

Algumas ferramentas da estatística são utilizadas para identificar a estrutura da variabilidade espacial, dentre elas pode-se citar a geoestatística. Desse modo, uma das aplicações dessa ferramenta é estudar e identificar a estrutura de correlação entre duas variáveis numa determinada vizinhança e direção no espaço amostrado (Oliveira, 2006).

Por meio da geoestatística é possível analisar a verossimilhança e avaliar um modelo de semivariograma que melhor descreva a dependência espacial dos dados, que será utilizado no processo de interpolação pelo método da *krigagem* (Siqueira et al., 2008). Assim a estatística clássica requer valores das mostras independentes espacialmente e a geoestatística requer valores das amostras dependentes no espaço (Sturaro et al., 1993).

O semivariograma (Figura 1.5) é utilizado para análise de dependência espacial, uma vez que é um gráfico das semivariâncias em função das distâncias. (Andriotti, 2002). Desse modo, é ajustado de acordo com os seguintes parâmetros:

- Efeito pepita (C_0): teoricamente deveria ser zero, pois o valor para a distância igual a zero ($h=0$) deve ser zero, porém não ocorre na prática, devido a erros amostrais ou de variabilidade da área.
- Patamar (C_0+C): é a distância limite na qual as amostras estão correlacionadas, a partir daí se tornam independentes.
- Alcance (a): é a distância na qual a semivariância se estabiliza (Andriotti, 2002).

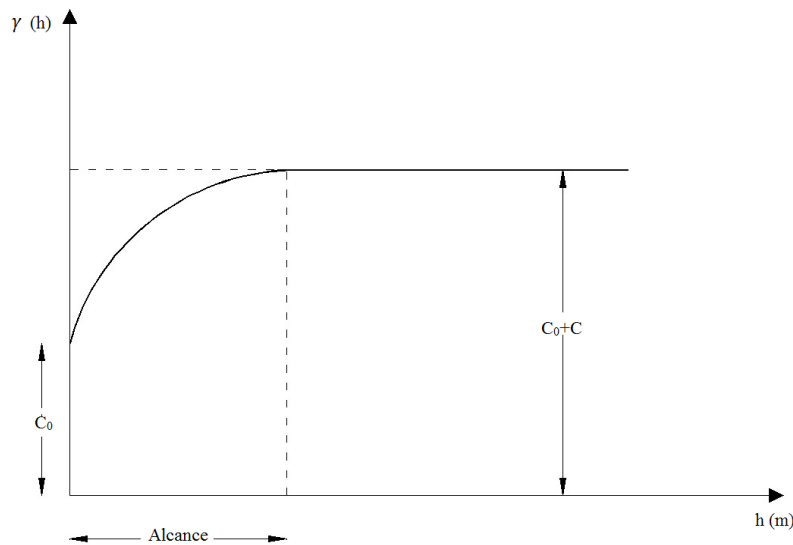


Figura 1.5. Semivariograma hipotético
 Fonte: Adaptado de Reichardt e Timm (2004).

Para se realizar a interpolação dos dados, há a possibilidade de se realizar a *krigagem*, no qual é o método de estimação por meio de médias móveis, de valores de variáveis distribuídas no espaço. Com isso, o objetivo da *krigagem* é a minimização da variância da estimativa. E a partir do critério de máxima verossimilhança, *Akaike Information Criterion* (AIC) e *Bayesian Information Criterion* (BIC), é possível verificar qual modelo, dentre os disponíveis no pacote *geoR*, do *software R*, melhor se ajusta aos dados no semivariograma (Ribeiro Jr e Diggle, 2001). Tais modelos a serem ajustados, podem ser linear, exponencial, esférico, matérn, gaussiano, wave.

- Linear: é o modelo mais simples, é representado por uma reta passando pela origem do gráfico (Landim, 2006).
- Matérn: o modelo apresenta um parâmetro de ordem que determina a suavização analítica do sinal num modelo gaussiano.
- Gaussiano: o modelo apresenta comportamento parabólico próximo da origem e a tangente nesse ponto é horizontal, indicando pequena variabilidade para curtas distâncias (Landim, 2010).
- Exponencial: apresenta um comportamento linear na origem, alcança seu patamar somente assintoticamente.
- Esférico: é considerado o modelo mais comum, sendo equivalente à função de distribuição normal da estatística clássica (Landim, 2010).
- Wave: apresenta variações periódicas, que é um indicativo de crescimento não monótono da semivariância com a distância e apresenta modelos com e sem patamar.

As estruturas não monótonas podem ter amplitudes de ondas reduzidas, ser isotrópico e anisotrópico (Andriotti, 2004).

Quando se trata de ciências do solo, principalmente no que tange os atributos físico hídricos do solo, é possível perceber que há uma grande variabilidade espacial devido ao material de origem, clima, relevo, manejo entre outros (Dalbianco, 2009). Assim, pode-se dizer que o solo está distribuído de uma forma heterogênea, que é responsável pela variação espacial e contínua dos seus atributos (Siqueira et al., 2008).

Grego e Vieira (2005) avaliaram a variabilidade espacial das propriedades físicas do solo em uma parcela experimental e evidenciaram dependência espacial, concluindo assim, que uma amostragem ao acaso seria falha pois esconderia a variabilidade encontrada. Siqueira et al. (2008), analisaram a variabilidade espacial dos atributos físicos do solo por diferentes métodos de amostragem, possuindo em sua maioria coeficientes de variação entre médio e alto, indicando a heterogeneidade entre as amostras. Dalbianco (2009), ao avaliar a variabilidade espacial e estimativa da permeabilidade hidráulica de uma microbacia rural, verificou que seus valores do coeficiente de variação também foram altos, em média 53%.

1.5. CONCLUSÕES

Após a busca bibliográfica realizada, torna-se possível concluir que:

Os combustíveis possuem características distintas da água, sendo que esses líquidos se movimentam no solo de maneira distinta.

Devido à alta toxicidade, torna-se necessário o estudo do movimento desses combustíveis no solo, a fim de evitar que, em caso de acidentes ambientais, esses não cheguem ao lençol freático ou a superfície de corpos d'água.

Sendo o solo um meio heterogêneo, faz-se necessária a utilização da geoestatística para determinar a dependência e a variabilidade espacial para estimativa da permeabilidade do solo ao fluxo de combustíveis em pontos não amostrados.

1.6. LITERATURA CITADA

- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Citação: NBR 13292/1995- Determinação do coeficiente de permeabilidade hidráulica de solos granulares a carga constante. 1995.
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Citação: NBR 14545/2000- Determinação do coeficiente de permeabilidade hidráulica de solos argilosos a carga variável. 2000.
- ANP - Agência Nacional do Petróleo; 2014 [Acesso em março de 2014]. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>
- ANP – Agência Nacional do Petróleo; 2009. Resolução ANP Nº 42/2009- Estabelece as especificações para óleo diesel de uso rodoviário, para comercialização pelos diversos agentes econômicos em todo o território nacional [acesso em março de 2014]. Disponível em <http://www.anp.gov.br>.
- Almeida DMBA, Andrade EM, Meireles ACM, Ness RLL. Importância Relativa dos Íons na Salinidade de um Cambissolo na Chapada do Apodi – CE. Engenharia Agrícola. 2005; 25:615-625.
- Anderson DC, Brown KW, Thomas JC. Conductivity of Compacted Clay Soils to Walter and Organics Liquids. Waste Management & Research. 1985; 3: 339-349.
- Andriotti JLS. Fundamentos da estatística e geoestatística. Unisinos, 2004. 165p.
- Armindo RA, Botrel TA, Dourado Neto D, Mourão G. Avaliação do sistema de pulverização com funcionamento intermitente, acoplado ao pivô central, NOTLIADA. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental. 2009; 13: 26-32.
- Barnes HA, Hutton JF, Walters K. An introduction to rheology. 1. ed. New York: Elsevier, 1989. 199 p.
- BRINGEL, R. M.; SOARES, S. A. & SOARES, J. B., Análise da susceptibilidade térmica de ligantes asfálticos através da energia de ativação de fluxo. Revista Transportes. 2009; 17:46-52.
- Brito AS. Variabilidade Espacial da condutividade hidráulica e da permeabilidade ao ar em função dos conteúdos de água no solo [tese]. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura Luiz de Quiroz, Universidade de São Paulo; 2010.
- Brown KW, Anderson DC. Effects of organic solvents on the permeability of clay soils. United States Environmental Protection Agency-USEPA, EPA-600/S2-83-016. 1983.
- Bucalá V, Saito H, Howard JB, Peters WA. Thermal Treatment of Fuel Oil-Contaminated Soils under Rapid Heating Conditions. Environment Science Technology. 1994; 28:1801-1807.

- Canciam CA. Efeito da temperatura na viscosidade de alguns ésteres: predição na energia de ativação viscosa. *Revista e-xacta*. 2012; 5: 83-97.
- Canciam CA. Aplicação da análise de regressão linear na estimativa da energia de ativação de fluxo viscoso do óleo lubrificante SAE 10. *Revista de Engenharia e Tecnologia*. 2014; 6: 50-60.
- Cardoso LSP. Desenvolvimento de um equipamento para o estudo do transporte de poluentes automotivos em solos não saturados [dissertação]. Salvador: Universidade Federal da Bahia; 2006.
- Cardoso LSP. Estudo do transporte de poluentes imiscíveis no solo [tese]. Salvador: Universidade Federal da Bahia; 2011.
- Carvalho JA, Oliveira LFC. Instalações de Bombeamento para Irrigação. Universidade Federal de Lavras, 2008. 353p.
- Carvalho FIM, Filho HAD. Estudo da Qualidade da Gasolina Tipo A e a Sua Composição Química Empregando Análise de Componentes Principais. *Química Nova*. 2014; 37: 33-38.
- Conseuil HX, Marins MDM. Contaminação de águas subterrâneas por derrame de gasolina: o prolema é grave? *Revista Engenharia Ambiental e Sanitária*. 1997; 2: 50-54.
- Dalbiano L. Variabilidade espacial e estimativa da condutividade hidráulica e caracterização físico-hídrica de uma microbacia rural [dissertação]. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria; 2009.
- Dicarlo DA, Shani A, Blunt MJ. The Effect of Wettability on Three-Phase Relative Permeability. *Transport in Porous Media*. 2000; 39:347-366.
- Filho DBF, Junior JAS. Desvendando os Mistérios do Coeficiente de Correlação de Pearson (r). *Revista Política Hoje*. 2009; 18: 115-146.
- Finotti AR. Efeito da Transferência de Massa na Relação Matemática entre Espessura Real e Aparente em Fase Livre de Gasolina com Etanol nas Contaminações subterrâneas [tese]. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2003.
- Finotti AR, Teixeira CE, Fedrizzi F, Calgliari J, Filho IN. Avaliação da Influência do Etanol Sobre o Grau de Volatilização BTEX em Solos Impactados por Derrames de Gasolina/Etanol. *Engenharia Ambiental e Sanitária*. 2009; 14: 443-448.
- Giap SGE. The Hidden Property of Arrhenius-type Relationship: Viscosity as a Function of Temperature. *Journal of Physical Science*. 2010; 21:29-39.
- Grego CR, Vieira SR. Variabilidade espacial de propriedades físicas do solo em uma parcela experimental. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. 2005; 29:169-177.

- Host-Madsen J, Jensen KH, Laboratory and numerical investigation of immiscible multiphase flow in soil. *Journal of Hydrology*. 1992; 135:13-52.
- Hurtado ALB, Chicota R, Quirijin JVL. Parametrização do método do perfil instantâneo para a determinação da condutividade hidráulica do solo em experimentos com evaporação. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*. 2005; 29:301-307.
- Kamon M, Endo K, Kawabata J, Inui T, Katsumi T. Two dimensional DNAPL migration affected by groundwater flow in unconfined aquifer. *Journal of Hazardous Materials*. 2004; 110: 1-12.
- Kechavarzi C, Soga K, Wiart P. Multispectral image analysis method to determine dynamic fluid saturation distribution in two dimensional three fluid phase flow laboratory experiment. *Journal of Contamination Hydrology*. 2000; 46: 265-293.
- Kechavarzi C, Soga K, Illangasekare TH. Two dimensional laboratory simulation of LNAPL infiltration and redistribution in the vadose zone. *Journal of Contamination Hydrology*. 2005; 76: 211-233.
- Landim PMB. Sobre geoestatística e mapas. *Terra e didática*. 2006; 2:19-33.
- Landim PMB. Introdução à análise de dados geológicos multivariados. DGA/IGCE/UNESP- Texto didático 15, 229p, 2010 [acesso em janeiro 2015]. Disponível em <http://www.rc.unesp.br/igce/aplicada/textodi.html>.
- Lauro MJ. Desenvolvimento de Métodos para a Determinação de Número de Cetano por Espectroscopia no Infravermelho Próximo e Infravermelho Médio [dissertação]. Campinas: Universidade Estadual de Campinas; 2006.
- Libardi PL. Dinâmica da Água no Solo. Edusp. 2 ed. São Paulo – SP. 2012. 335p
- Mariano AP, Bonotto DM, Angelis DF, Piróllo MPS, Contiero J. Biodegradability of commercial and weathered diesel oils. *Brazilian Journal of Microbiology*. 2008; 39:133-142.
- McDowell CJ, Powers SE. Mechanisms Affecting the Infiltration and Distribution of Ethanol-Blended Gasoline in the Vadose Zone. *Environment Science Technology*. 2003; 37:1803-18010.
- Mesquita MGBF, Moraes SOA. Dependência entre a condutividade hidráulica saturada e atributos físicos do solo. *Revista Ciência Rural*. 2004; 34:963-969.
- Oliveira MCN, Barbin D, Silva EF, Macedo JR, Capeche CL, Hissa HR. Estimação dos parâmetros de uma função de covariância no estudo da variabilidade espacial do teor de cálcio no solo. *Revista de Matemática e Estatística*. 2006; 24:126-137.
- Prevedello CL, Armindo RA. Física do Solo com Problemas Resolvidos. 2 ed. Curitiba. 2015. 474p.

- Ribeiro Jr, P. J., Métodos geoestatísticos no estudo da variabilidade espacial de parâmetros de solo, [dissertação]. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo; 1995.
- Ribeiro Jr PJ, Diggle PJ. geoR: A package for geostatistical analysis. R News. 2001; 1: 15-18.
- Ribeiro MA, Medição de Petróleo e Gás Natural. 2ªed. 2003. 269p.
- Ribeiro APL, Pandolfelli VC. Artigo de revisão na investigação do comportamento da corrosão de materiais refratários. Cerâmica. 2008; 54:174-183.
- Sharma RS, Mohamed MHA. Patterns and mechanisms of migration of light non-aqueous phase liquid in an unsaturated sand. Géotechnique. 2003; 53:225-239.
- Shneider MR. Intemperismo de fontes de contaminação em aquíferos impactados por derramamento de gasolina e álcool e influência sobre o risco à saúde humana [tese]. Universidade Federal de Santa Catarina. 2005.
- Silva SA. Estudo do comportamento reológico dos adesivos hot melt PSA e sua relação com a composição e as propriedades adesivas [dissertação]. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2008.
- Silva SA, Marques CL. Composition and Performance of Styrene-Isoprene-Styrene (SIS) and Styrene-Butadiene-Styrene (SBS) Hot Melt Pressure Sensitive Adhesives. The Journal of Adhesion. 2012; 88:187-199.
- Siqueira GM, Vieira SR, Ceddia MB. Variabilidade de atributos físicos do solo determinados por métodos diversos. Bragantia. 2008; 67:203-211.
- Sousa RP, Oliveira IB, Machado SL, Sales EA. Development of an Instrumented Channel for Multiphase Flow in Unsaturated Soils. Soils & Rocks. 2012; 35: 237-249.
- Souza TB. Revisão da Equação de Cálculo de Índice de Cetano para as Características do Diesel Comercializado no Paraná [dissertação]. Curitiba: Universidade Federal do Paraná 2008.
- Speight JG. The Chemistry and Technology of Petroleum, 4 ed. CRC Press: Taylor & Francis Group, Boca Raton. 2006.
- Sturaro JR, Cavaguti N, Rieel OS, Bosio NJ, Camargo AAX. Elaboração de bancos de dados e análise estatística básica de dados de sondagem de simples reconhecimento – aplicação na cidade de Bauru – SP. Geociências. 1993; 12:449-459.

CAPÍTULO 2. VARIABILIDADE ESPACIAL DOS ATRIBUTOS FÍSICOS DE UM CAMBISSOLO.

RESUMO

A fim de se classificar uma área, a determinação dos atributos físicos do solo se torna de extrema importância. Dentre os atributos físicos mais amplamente estudados estão a textura, densidade do solo seco, densidade de partícula e porosidade total. Assim, como o solo é um sistema heterogêneo, devido ao seu material de origem relevo, clima, organismos, formas de manejo e clima, torna-se necessário a utilização da geoestatística com o intuito de se avaliar a variabilidade espacial existente no solo da área de interesse. Neste trabalho, teve-se como objetivo avaliar a variabilidade espacial dos atributos físicos de um cambissolo e a correlação entre os mapas da variabilidade espacial de cada atributo determinado. Trinta e duas amostras de solo deformadas, com três repetições, e trinta e duas amostras não deformadas, também com três repetições, foram coletadas em uma área de 0,5ha em uma profundidade de 0-0,20m em espaçamento de 15x15m. Em laboratório, determinou-se a textura pelo método do densímetro, a densidade do solo (ρ_s) pelo método do anel volumétrico, a densidade das partículas (ρ_p) pelo método do balão volumétrico e a porosidade pela diferença entre a unidade e a razão ρ_s/ρ_p . Os resultados foram analisados por meio da estatística clássica e da geoestatística. O solo da área estudada foi classificado como argiloso e seus demais atributos estavam dentro do esperado não evidenciando compactação. Houve forte correlação negativa entre a areia e a argila ($r = -0,86$) e, também, entre a densidade do solo seco e a porosidade total ($r = -0,70$). Para os demais atributos a correlação variou entre fraca e moderada ($0,08 \leq r \leq 0,31$). Os semivariogramas das variáveis analisadas foram ajustados, por meio do pacote geoR do *software* R, encontrando-se o melhor ajuste com o modelo *wave* para a maioria dos atributos, baseando-se no critério do *Akaike Information Criterion* (AIC) e *Bayesian Information Criterion* (BIC). Todas as variáveis apresentaram dependência espacial com alcances práticos de 42,78; 29,74; 46,44; 45,52; 15,21; 22,91m para as variáveis areia, silte, argila, ρ_s , ρ_p e porosidade, respectivamente.

Palavras-chave: atributos físicos do solo, geoestatística, semivariograma.

CHAPTER 2. SPATIAL VARIABILITY OF PHYSICAL ATTRIBUTES OF AN CAMBISSOLO

ABSTRACT

With the propose of classifying an area, the determination of soil physical properties becomes very important. Among the most widely studied attributes are the texture, bulk density, particle density and porosity. As the soil is a heterogeneous system because the source material, relief, mood, organisms, methods for managing and climate, it is necessary to use technics like geostatistics, in order to detect the spatial variability of the soil. So, this study as objective to evaluate the spatial variability of physical attributes of a cambissolo and the correlation between the maps of the spatial variability of each particular attribute. For this reason, we used the sampling spacing of 15 x 15 m having density of 32 points per hectare in the layer of 0-0.20 m. All collected points were realized triplicate. In the laboratory, the texture was determined by hydrometer method, the soil density (ρ_s) the volumetric ring method, the particle density (ρ_p) to the volumetric flask method and porosity by the difference between unity and the ratio ρ_s / ρ_p . The results were analyzed by classical statistical and geostatistical. The soil in the study area was classified as clay and its other attributes were as expected not showing compression. There was a strong negative correlation between sand and clay ($r = -0.86$) and also between the dry soil density and total porosity ($r = -0.70$). For the other attributes the correlation ranged from weak to moderate ($0.08 \leq r \leq 0.31$). The semivariograms of variables were adjusted through geoR package R software, finding the best fit to the model wave for most attributes, based on the criteria of the Akaike Information Criterion (AIC) and Bayesian Information Criterion (BIC). All variables presented spatial dependence with practical ranges of 42.78; 29.74; 46.44; 45.52; 15.21; 22,91m for variables sand, silt, clay, ρ_s , ρ_p and porosity, respectively.

Keywords: soil physical properties, geostatistics, semivariogram

2.3. INTRODUÇÃO

O conhecimento de como os atributos do solo estão distribuídos no campo é de extrema importância para o aprimoramento de práticas de manejo e avaliação dos efeitos da agricultura sobre a qualidade ambiental. No Brasil o número de trabalhos que determinam a variabilidade dos atributos físicos identificando a heterogeneidade, em uma unidade de mapeamento, ainda necessita ser ampliado (Cambardella et al., 1994; Zigomar et al., 2004).

Dentre os atributos físicos do solo mais amplamente estudados estão a textura, densidade do solo, densidade das partículas e porosidade. Na determinação da textura do solo, torna-se necessário a quantificação das frações areia, silte e argila por meio da análise granulométrica. Assim, na classificação dos solos, a textura é um elemento de grande importância, pois é considerada um dos atributos mais estáveis (Eguchi et al., 2002). No estudo do movimento de líquidos no solo, a textura novamente ganha destaque, pois cada fração terá um comportamento distinto, sendo a areia a que irá proporcionar maior permeabilidade aos líquidos. O silte, em relação a areia, proporcionará maior retenção de água e a drenagem será menor, já a argila resultará em elevada capacidade de retenção de água e fluxo mais lento, devido sua maior área superficial específica em comparação as outras frações. Assim, a fração argila é a que mais influencia o comportamento físico-hidráulico do solo (Marcolin e Klein, 2011).

A densidade do solo, por sua vez, é a relação entre a massa de solo seco e o volume total, sendo uma importante propriedade que indica a compactação (Reichardt e Timm, 2004). Como o solo é um material poroso, a mesma massa de sólidos pode ocupar volumes menores por meio da compressão, afetando assim a sua estrutura, arranjo, volume de poros e suas características de retenção de água (Silva et al., 1999; Cortez, 2010; Pires et al., 2011). Muitos autores utilizam a densidade do solo como parâmetro de avaliação da qualidade Física do Solo, devido as suas relações com outros atributos como: porosidade, umidade do solo, permeabilidade hidráulica, drenagem, armazenamento de água, capacidade de saturação, entre outros.

A maior parte das partículas do solo é formada por minerais como o quartzo, feldspato e silicatos coloidais, e partículas orgânicas. Porém a goethita, magnetita e hematita ocorrem em quantidades menores. Por essa razão, geralmente, a densidade das partículas é pouco afetada pelo manejo do solo não sendo, portanto, um indicador da

sua qualidade física, que juntamente com a textura são considerados os atributos mais estáveis do solo (Eguchi et al., 2002).

A porosidade total é o atributo físico do solo que expressa a proporção volumétrica que não foi ocupada por material sólido, ou seja, é a proporção volumétrica ocupada por ar e água (Ferreira, 2010).

A variabilidade espacial dos atributos físicos está relacionada a diversas propriedades do solo devendo ser, portanto, considerada nas amostragens em campo, a fim de se obter resultados que detalhem a heterogeneidade do solo, uma vez que a ela é oriunda de uma série de fatores que levam a formação do meio poroso. Em estudos de áreas cultivadas, além da variabilidade natural do solo, deve-se considerar também fontes adicionais como o manejo exercido pelo homem (Zigomar et al., 2004). Desse modo, a geoestatística torna-se uma importante ferramenta nesses estudos (Reichardt e Timm, 2004; Siqueira et al., 2008).

Teve-se por objetivo caracterizar a variabilidade espacial dos atributos físicos de um Cambissolo destinado à rotação de milho e aveia a fim de verificar a correlação espacial entre esses atributos.

2.4. MATERIAL E MÉTODOS

2.4.1. ÁREA EXPERIMENTAL E AMOSTRAGEM

A amostragem do presente trabalho foi realizada no Centro de Ensino Aplicado em Ciências Agrárias (CEAA), da Universidade Federal do Paraná (UFPR), localizado no município de Pinhais, região metropolitana de Curitiba-PR, entre as coordenadas geográficas $-25^{\circ}22'38''$ e $-25^{\circ}24'46''$ de latitude Sul, $-49^{\circ}09'05''$ e $-49^{\circ}06'40''$ de longitude Oeste, com altitude média de 920m, sendo o clima classificado como Temperado Mesotérmico (*Cfb*) de acordo com a classificação de Köppen (IAPAR, 2011).

Em uma área utilizada para cultura de milho no verão e aveia no inverno, foram coletadas 32 amostras na profundidade de 0-0,20 m para as análises de textura, densidade do solo e densidade das partículas, com o espaçamento amostral de 15 x 15 m em uma área de 0,5 ha. Cada amostra foi composta por três sub amostras, totalizando assim em 96 amostras (Figura 2.1).



Figura 2.1. Imagem da área de estudo e grid amostral.

2.4.2. DETERMINAÇÃO DOS ATRIBUTOS FÍSICOS

A análise granulométrica foi realizada no Laboratório de Física do Solo (LFS) do Departamento de Solos e Engenharia Agrícola (DSEA) da Universidade Federal do Paraná (UFPR). A análise utilizada para determinar a textura do solo, foi a do método do densímetro de Boyoucos, obtendo-se os resultados para posteriormente calcular as concentrações de areia, silte e argila (Lier, 2010). Assim, com as frações texturais e com o auxílio do triângulo textural, adotado pela Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (SBCS, 2006) realizou-se a determinação da classe textural.

A determinação da densidade do solo seco (ρ_{ss}) foi realizada por meio da coleta de amostras não deformadas, por meio de anel volumétrico, de acordo com a metodologia de Blacke e Hartge (1986). Nesse método, as amostras coletadas foram levadas em estufa por 48 h em temperatura de 105°C, a fim de eliminar toda a umidade, assim a ρ_{ss} foi determinada relacionando-se a massa seca (m_s) com o volume total de solo (V_t) na forma $\rho_{ss} = m_s / V_t$. Cada sub amostra coletada foi analisada separadamente efetuando-se, em seguida, a média de cada ponto amostral. A análise da ρ_{ss} foi realizada no LFS-DSEA-UFPR.

A determinação da densidade da partículas (ρ_p) foi realizada no LFS-DSEA-UFPR pelo método do balão volumétrico, no qual se utiliza a m_s imersa em balão volumétrico, adicionando-se álcool etílico com auxílio de uma bureta para determinar o volume das partículas do solo (V_s). Assim, a ρ_p foi determinada pela relação $\rho_p = m_s / V_s$ (Prevedello e Armindo, 2015).

A porosidade total do solo (α) representa a proporção de todo o espaço poroso preenchido pela solução do solo e pelo ar. Assim, determinou-se a α a partir da expressão $\alpha = 1 - (\rho_{ss} / \rho_p)$ (Libardi, 2012).

2.4.3. ANÁLISE ESTATÍSTICA

A variabilidade espacial foi avaliada utilizando-se o *software* R, por meio do pacote *geoR* (Ribeiro Jr, e Diggle, 2001). Primeiramente, uma análise exploratória dos dados foi realizada seguida da análise de estatística descritiva clássica, onde os

parâmetros: máximo, mínimo, média, mediana, desvio padrão, coeficiente de variação, assimetria e curtose foram determinados (Pimentel Gomes, 1987). Ademais, a matriz de correlação dos atributos também foi construída com o auxílio do *software* R.

Após a estatística descritiva, utilizou-se a técnica de interpolação por krigagem (Ribeiro Jr, e Diggle, 2001) a partir do critério da máxima verossimilhança, *Akaike Information Criterion* (AIC) e *Bayesian Information Criterion* (BIC). Por meio desses índices verificou-se entre os modelos wave, esférico, exponencial, gaussiano e matérn, o que melhor se ajustava à semivariância dos dados.

A matriz de correlação foi montada utilizando-se o coeficiente de correlação de Pearson (r), que representa o grau de correlação entre duas variáveis (Cohen, 1988). Os valores de r foram calculados no *software* R, por meio dos pixels de cada mapa de interesse. Assim, 7531 pixels dos pares de mapas foram correlacionados entre si e não somente os 32 pontos amostrais.

2.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos das leituras dos atributos areia, silte, argila, densidade do solo, densidade das partículas e porosidade da média amostral estão dispostos no Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Valores médios obtidos dos atributo físicos da área amostrada.

AMOSTRA	AREIA	SILTE	ARGILA	ρ_{ss}	ρ_p	α
	----- % -----	% -----	-----	kg m ⁻³		m ³ m ⁻³
1	25,0	28,8	46,3	1309	2558	0,4877
2	33,8	16,3	50,0	1303	2534	0,4857
3	26,3	20,0	53,8	1214	2498	0,5140
4	41,3	25,0	33,8	1356	2483	0,4539
5	31,3	30,0	38,8	1251	2468	0,4929
6	25,0	18,8	56,3	1227	2562	0,5210
7	21,3	26,3	52,5	1166	2545	0,5416
8	18,8	22,5	58,8	1308	2715	0,5155
9	26,3	20,0	53,8	1295	2522	0,4860
10	26,3	25,0	48,8	1328	2466	0,4604
11	25,0	20,0	55,0	1392	2522	0,4477
12	31,3	18,8	50,0	1340	2571	0,4784
13	20,0	20,0	60,0	1351	2554	0,4699
14	18,8	22,5	58,8	1303	2556	0,4903
15	22,5	22,5	55,0	1234	2518	0,5099
16	28,8	28,8	42,5	1273	2610	0,5102
17	28,8	28,8	42,5	1382	2654	0,4777
18	28,8	28,8	42,5	1318	2464	0,4633
19	23,8	27,5	48,8	1342	2472	0,4569
20	43,8	22,5	33,8	1214	2507	0,5154
21	36,3	23,8	40,0	1363	2640	0,4822
22	33,8	25,0	41,3	1416	2526	0,4396
23	31,3	22,5	46,3	1370	2487	0,4493
24	31,3	27,5	41,3	1455	2627	0,4424
25	33,8	18,8	47,5	1414	2458	0,4246
26	38,8	20,0	41,3	1399	2522	0,4450
27	28,8	21,3	50,0	1379	2532	0,4554
28	32,5	28,8	38,8	1243	2576	0,5174
29	42,5	26,3	31,3	1238	2497	0,5036
30	38,8	20,0	41,3	1259	2622	0,5170
31	26,3	20,0	53,8	1359	2552	0,4672
32	33,8	22,5	43,8	1327	2535	0,4766

ρ_{ss} : densidade do solo seco; ρ_p : densidade das partículas; α : porosidade total.

Com as frações areia, silte e argila e com o triângulo textural, adotado pela SBCS, avaliou-se o solo em estudo como argiloso.

Identificou-se um valor máximo de ρ_{ss} de 1455 kg m^{-3} e mínimo de 1166 kg m^{-3} , sendo o valor médio de 1316 kg m^{-3} . Tal valor está dentro do intervalo de densidade crítica de $1300 - 1400 \text{ kg m}^{-3}$ para solos de textura argilosa (Ferreira, 2010). Contudo, não se realizou nenhuma análise de compactação na área amostrada para verificação da mesma.

Observando os resultados de densidade das partículas, verificou-se um valor máximo de 2715 kg m^{-3} , mínimo de 2458 kg m^{-3} e médio de 2542 kg m^{-3} . Esse valor está fora do intervalo proposto por Ferreira (2010) para solos minerais, que é de $2600 - 2700 \text{ kg m}^{-3}$, pois na realização da análise da densidade das partículas foi considerada a matéria orgânica, determinando assim valores distintos de Ferreira (2010). Assim, a utilização do valor médio de 2650 kg m^{-3} levaria a adoção de um valor superestimado.

A porosidade variou entre $0,4803 - 0,5416 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$, com valor médio de $0,4812 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$. Nota-se que esses valores se encontram dentro do intervalo para solos argilosos ($0,40 - 0,60 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$) (Ferreira, 2010).

A estatística descritiva (Tabela 2.2) revela um coeficiente de variação (CV) baixo para os atributos de densidade do solo, densidade das partículas e porosidade, e um CV médio para os atributos areia, silte e argila, de acordo com os critérios de Warrick e Nielsen (1980).

Segundo Eguchi et al., (2002), a densidade das partículas são consideradas as propriedades mais estáveis do solo, desse modo justificaria baixos valores de CV. Na textura do solo, a fração areia apresentou maior CV do que as demais frações. Verificou-se também que os valores de média e mediana dos dados foram relativamente semelhantes, apresentando assim normalidade nos dados, tais resultados também foram observados por Amaro Filho et al. (2007). A normalidade teórica dos dados também pode ser explicada ao verificar a assimetria e curtose, porém tais dados não são próximos de zero, assim, foi necessário uma transformação nos dados por meio da utilização do boxcox e do parâmetro lambda (λ) (Tabela 2.3), discordando do observado por Tavares et al. (2012), que estudou a relação espacial de atributos físicos de um Argissolo cultivado com cana-de-açúcar, observando que todas as variáveis analisadas apresentaram uma distribuição próxima a normal.

Verificou-se que os atributos avaliados foram praticamente simétricos, alguns como no caso da areia e densidade do solo apresentaram leve assimetria para a esquerda (negativa), enquanto os demais atributos apresentaram leve assimetria para a direita (positiva) (Tabela 2.2).

Tabela 2.2. Resultado da estatística descritiva dos atributos físicos analisados.

Variáveis	Areia	Silte	Argila	ρ_{ss}	ρ_P	α
Mediana	28,75	22,48	46,90	1322	2533	0,4803
Máximo	43,75	30,00	60,00	1455	2715	0,5416
Mínimo	18,75	16,25	31,20	1166	2458	0,4246
Média	29,82	23,45	46,81	1316	2542	0,4812
CV	0,2249	0,1641	0,1649	0,5300	0,2410	0,6100
Assim.	0,2900	0,1700	-0,1000	-0,1500	0,8200	0,0700
1º qua	25,00	20,00	41,20	1257	2498	0,4565
3º qua	33,70	26,60	53,70	1365	2564	0,5100
Curtose	-0,7200	-1,2700	-0,99	-0,8400	0,2200	-1,0600

ρ_{ss} : densidade do solo seco, kg m^{-3} ; ρ_P : densidade das partículas, kg m^{-3} ; α : porosidade total, $\text{m}^3 \text{m}^{-3}$; CV: coeficiente de variação; 1º qua: primeiro quartil; 3º qua: terceiro quartil.

Os parâmetros dos ajustes dos semivariogramas dos atributos (Figura 2.2) estão dispostos na Tabela 2.3. Avaliando o modelo ajustado pela krigagem, identificou-se que o modelo wave apresentou melhor ajuste para a maioria dos atributos físicos, apenas a argila se ajustou ao esférico e a porosidade ao gaussiano, discordando de Oliveira et al. (2013), que atribuiu o modelo esférico como melhor modelo de ajuste para todos os atributos. Assim, deve-se avaliar o ajuste dos modelos em critérios geoestatísticos mais rigorosos, como por exemplo o critério da verossimilhança, avaliando-se os indicadores AIC e BIC, e não somente atribuir um único modelo para todos os atributos, assim como apresenta Oliveira et al. (2013) e outros trabalhos, como Tavares et al. (2012), que para os mesmos atributos encontrou os modelos esféricos e exponencial, utilizando a técnica geoestatística *Jack-Knifing*. Vieira et al., 2007 analisaram a variabilidade espacial de atributos físicos do solo em uma microbacia, ajustando os modelos esférico e exponencial aos dados pelo método dos Mínimos Quadrados Ponderados sobre a Máxima Verossimilhança dos modelos.

Analisando o grau dependência espacial (Tabela 2.3), percebe-se que com exceção da densidade das partículas e porosidade, que possuem dependência espacial baixa, os demais atributos do solo possuem dependência espacial moderada (GD

25%<GD<75%), de acordo com a classificação de Cambardella et al. (1994). Esses resultados são similares ao encontrados por Oliveira et al. (2013), para os mesmos atributos analisados. Assim, o grau de dependência espacial indicaria, segundo Siqueira et al. (2008), a aleatoriedade entre as amostras, e com baixo ou moderado GD, pode-se dizer que a aleatoriedade não foi grande, e a variabilidade espacial permaneceu estável para os atributos físicos do solo avaliados.

O efeito pepita indica a descontinuidade, e quanto maior o seu valor, maior a variabilidade não detectada pela amostragem. Desse modo, pode-se perceber que os atributos com maior CV, possuem menores valores de efeito pepita, tal fato também foi evidenciado por Siqueira et al. (2008).

Com exceção da densidade das partículas, ao verificar o alcance (Tabela 2.3), pode-se verificar que todos foram maiores do que a distância utilizada para a amostragem, indicando que a malha de amostragem utilizada foi adequada.

Tabela 2.3. Parâmetros de ajuste do semivariograma para os atributos do solo.

Variáveis	Modelo	C	C ₀	C ₀ /(C ₀ +C)	a (m)	β	λ	AIC	BIC
Areia	Wave	2517,2	1998,2	0,558	42,78	-175,9		359,9	365,9
Silte	Wave	964	444	0,685	20,74	-160,7		329,4	335,2
Argila	Esférico	1648	4706	0,259	46,44	-181,2		370,4	376,3
ρ _{ss}	Wave	2959	1638	0,644	45,52	-177,4		362,9	368,7
ρ _p	Wave	0	0	0	15,21	-175,3	-1	358,6	364,5
α	gaussiano	0	0,0008	0	22,91	71,21		-134,4	-128,6

C : patamar; C₀: efeito pepita; a : alcance; β: verossimilhança; ρ_{ss}: densidade do solo seco; ρ_p: densidade das partículas; α: porosidade total.

Ao verificar os semivariogramas (Figura 2.2) gerados, pode-se perceber que os mesmos auxiliaram na avaliação da dependência espacial dos atributos físicos do solo analisados.

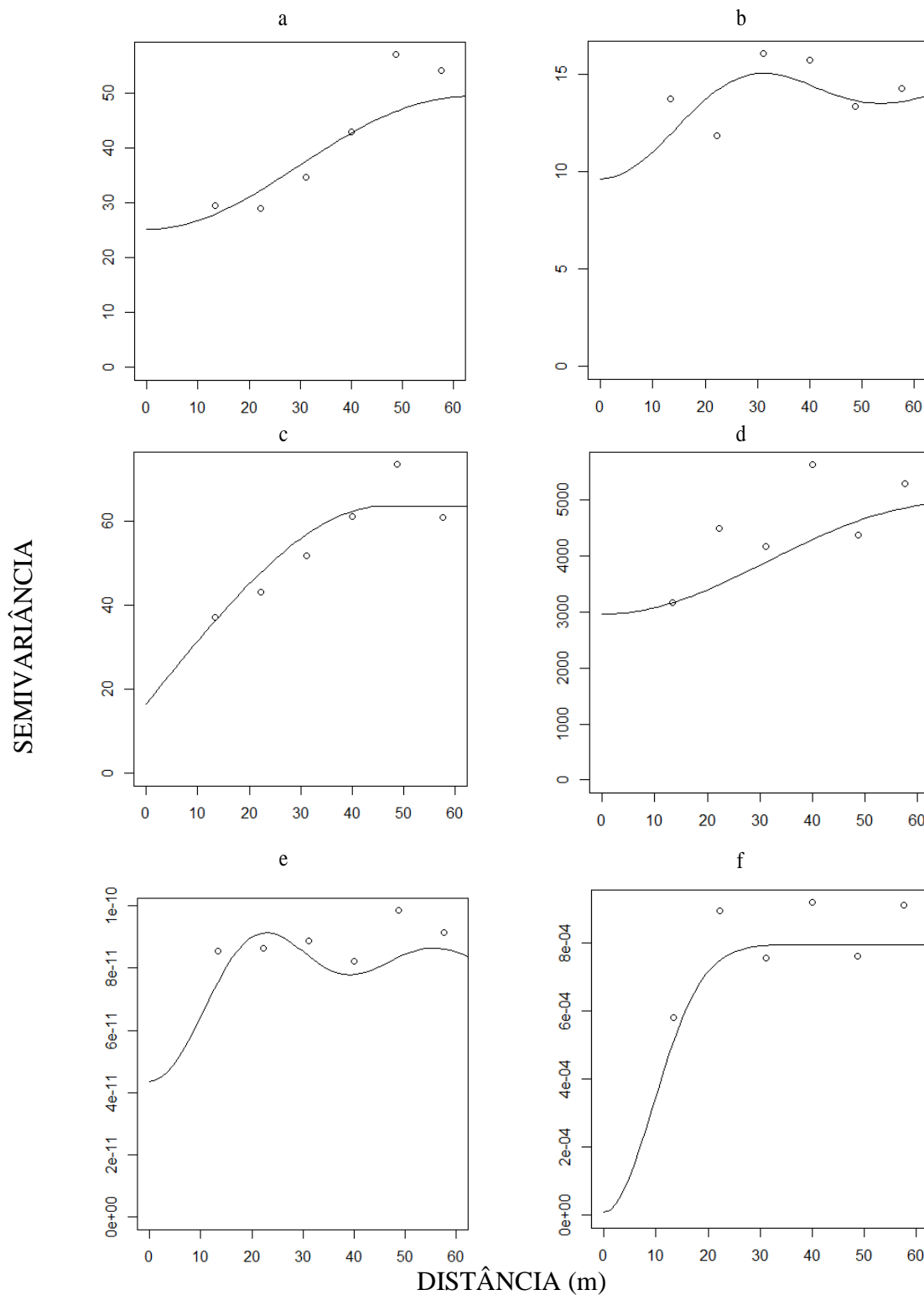


Figura 2.2. Semivariogramas dos atributos físicos do solo. a) areia; b) silte; c) argila, d) densidade do solo; e) densidade das partículas; f) porosidade.

Por meio da krigagem, geraram-se os mapas temáticos dos atributos físicos analisados (Figura 2.3). Percebe-se que o mapa da areia (Figura 2.3a) se contrapõe o

mapa da argila (Figura 2.3c), assim como os mapas de densidade do solo (Figura 2.3d) e de porosidade (Figura 2.3f).

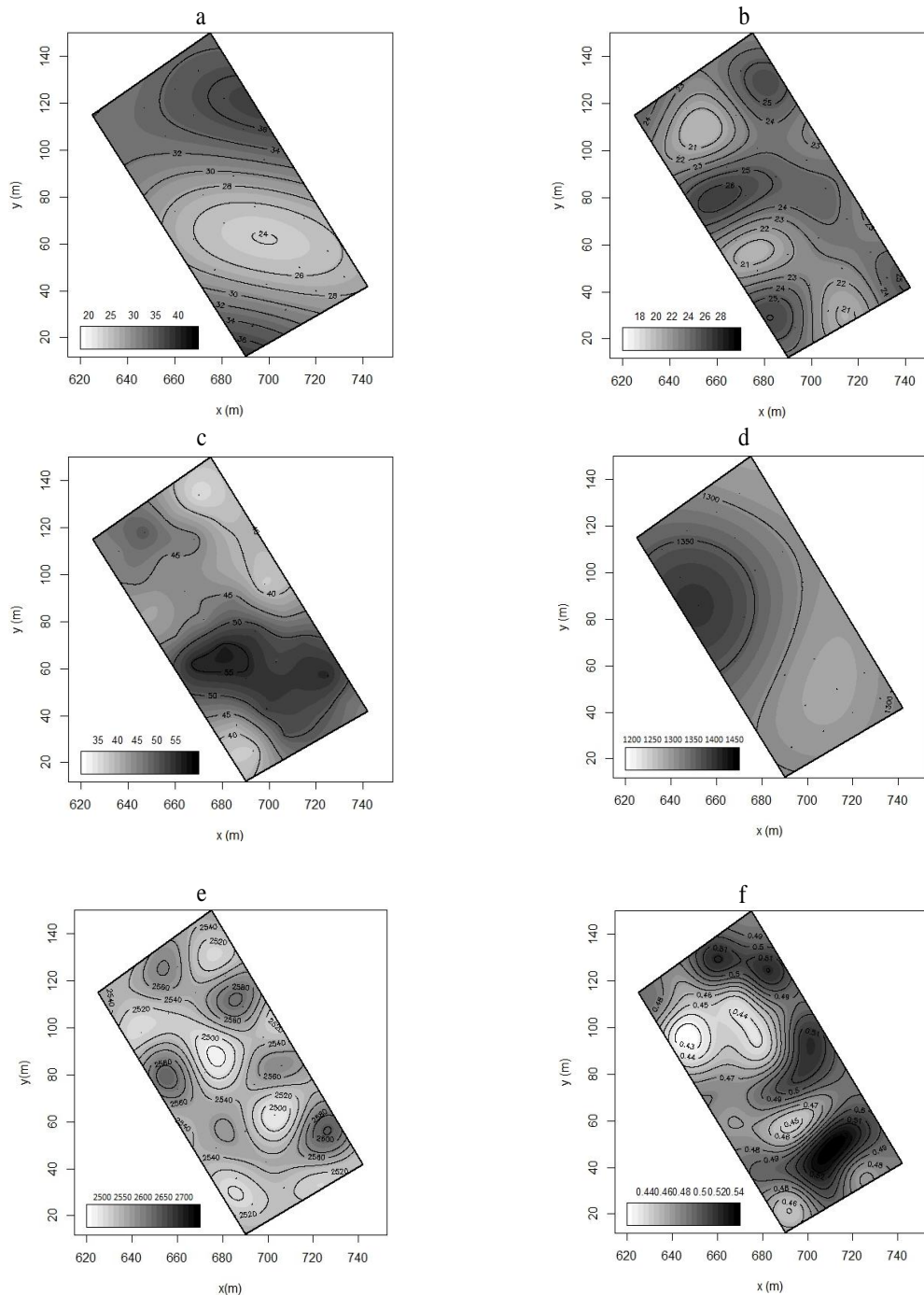


Figura 2.3. Mapa de cada atributo físico do local amostrado. a) areia; b) silte; c) argila; d) densidade do solo; e) densidade das partículas; f) porosidade.

A contraposição dos mapas de areia e argila (Figura 2.3a e 2.3c) é explicado devido os atributos possuírem forte correlação negativa (Tabela 2.4). A correlação negativa entre a densidade do solo e a porosidade também foi encontrada por Santos et

al. (2012), e os demais atributos apresentaram baixa correlação. Assim, segundo Filho e Junior (2009), uma correlação alta varia de 0,5 a 1,0; correlação média de 0,30 a 0,49 e baixa correlação de 0,1 a 0,29, variando de -1 a 1.

Tabela 2.4. Matriz de correlação dos mapas temáticos dos atributos físicos do solo.

	Areia	Silte	Argila	ρ_{ss}	ρ_P	α
Areia	1	-	-	-	-	-
Silte	0,082	1	-	-	-	-
Argila	-0,862	-0,454	1	-	-	-
ρ_{ss}	0,163	0,010	-0,136	1	-	-
ρ_P	-0,036	0,016	0,071	0,008	1	-
α	-0,118	0,124	0,079	-0,705	0,310	1

ρ_{ss} : densidade do solo seco; ρ_P : densidade das partículas; α : porosidade total.

2.6. CONCLUSÕES

Baseando-se nos resultados encontrados e nas condições em que o trabalho foi realizado, conclui-se que:

As semivariâncias foram melhor ajustadas ao modelo *wave* para areia, silte, densidade do solo e densidade das partículas; esférico para argila e gaussiano para a porosidade. Os alcances práticos obtidos para areia, silte, argila, densidade do solo, densidade das partículas e porosidade foram de 42,78; 29,74; 46,44; 45,52; 15,21; 22,91 m, respectivamente.

Para o planejamento de futuros experimentos no referido Cambissolo, que necessitem dos valores dos atributos físicos, pode-se utilizar valores médios de densidade de partículas e da porosidade. Entretanto, os teores de areia, silte e argila apresentaram dependência espacial e não podem ser atribuídos a eles valores médios.

Como os mapas de variabilidade espacial dos atributos físicos densidade do solo, das partículas e da porosidade apresentaram fraca correlação com os mapas de variabilidade espacial textural, esses não podem ser, portanto, estimados a partir dos mapas dos teores de areia, silte e argila.

2.7. LITERATURA CITADA

- Blake GR, Hartage KHA. Methods of Soil Analysis Part 1: Physical and Mineralogical Methods. SSSA Book Series:5. 2ed; 1986.
- Cohen J. Statistical power analysis for the behavioral sciencis. Hillsdale, NJ, Erlbaum; 1988.
- Cortez JW. Modificação dos parâmetros físico-hídricos do solo sob diferentes sistemas de irrigação na cafeicultura. Revista Brasileira de Ciências Agrárias. 2010; 5:244-249.
- Eguchi ES, Silva EL, Oliveira MS. Variabilidade espacial da textura e da densidade de partícula em um solo aluvial no município de Lavras – MG. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental. 2002; 6:242-246.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA –EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. Rio de Janeiro, 2006.
- Filho DBF, Junior JAS. Desvendando os Mistérios do Coeficiente de Correlação de Pearson (r). Revista Política Hoje. 2009; 18: 115-146.
- Ferreira MM. Caracterização física do solo Título. In: LIER, Q.J.V, (Ed). Física do solo, Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1 ed, 2010.p. 1- 27.
- IAPAR. Instituto Agrônômico do Paraná, 2011 [acesso em agosto de 2014]. Disponível em: <<http://www.iapar.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=597>>.
- Landim PMB. Introdução à análise estatística de dados geológicos multivariados. DGA,IGGE, UNESP/Rio Claro, Texto Didático 15, 229p.,2010 [acesso em outubro de 2014]. Disponível em <http://www.rc.unesp.br/igce/aplicada/textodi.html>.
- Libardi PL. Dinâmica da Água no Solo. 2 ed. São Paulo – SP: Edusp; 2012.
- Lier JV. Física do Solo. Voçosa - MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, V. 1; 2010.
- Marcolin CD, Klein VA. Determinação da Densidade do Solo por uma Função de Pedotranferência para Densidade Máxima. Acta Scientiarum Agronomy. 2011; 33:349-354.
- Pimentel Gomes FA. Estatística Moderna na Pesquisa Agropecuária. 2 ed. Piracicaba: Potafos; 1984.
- Pires LF, Rosa JA, Timm LC. Comparação de Métodos de Medida da Densidade do solo. Acta Scentiarum Agronomy. 2011; 33:161-170.

- Prevedello CL, Armindo RA. Física do Solo com Problemas Resolvidos. 2 ed. Curitiba; 2015.
- Reichardt K, Timm LC. Solo, Planta e Atmosfera Conceitos, Processos e Aplicações. Manole; 2004.
- Ribeiro JR PJ, Diggle PJ. geoR: A package for geostatistical analysis. R News. 2001; 1: 15-18.
- Silva MLL, Sverzut C.B, Daniel LA. Modelagem Matemática na estimativa da densidade de um Latossolo Vermelho escuro textura argilosa, pelo índice de cone. In: XXVIII CONBEA, 1999, Pelotas-RS. XXVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola. Pelotas-RS: SBEA, 1999. v. 1. p. 1-6.
- Siqueira GM, Vieira SR, Ceddia MB. Variabilidade dos atributos físicos do solo determinados por métodos diferentes. Bragantia. 2008; 67:203-211.
- Stokes O. On the effect of the internal friction of fluids on the motion of pendulums. Trans. Cambridge Phil. Soc. 1841; 9:8-106.
- Souza ZM, Junior JM, Pereira GT, Barbieri DM. Variabilidade Espacial da Textura de um Latossolo Vermelho Eutroférico sob Cultivo de Cana de Açúcar. Engenharia Agrícola. 2004; 24:309-319.

CAPÍTULO 3. VARIABILIDADE ESPACIAL DA PERMEABILIDADE DO SOLO AO FLUXO DE ÁGUA E COMBUSTÍVEIS.

RESUMO

O movimento de líquidos no solo é dependente do coeficiente de permeabilidade, que representa a capacidade do solo em permear líquidos por seus poros. No caso específico do movimento da água, essa permeabilidade é regida pela lei de Darcy. Várias características do solo podem influenciar no coeficiente de permeabilidade hidráulica, como a geometria porosa, a densidade do solo e a textura. A viscosidade e a massa específica do líquido também influenciam na permeabilidade hidráulica do solo sendo utilizadas para determinar a permeabilidade intrínseca, que por sua vez, é uma propriedade inerente ao solo, refletindo a geometria porosa do solo. Neste trabalho, teve-se por objetivo determinar os coeficientes de permeabilidade e permeabilidade intrínseca do solo ao fluxo de água, gasolina e diesel. Amostras não deformadas de solo em triplicatas foram coletadas no Centro de Ensino Aplicado em Ciências Agrárias, da UFPR, localizado no município de Pinhais – PR, em espaçamento regular de 15x15 m na profundidade de 0-0,20 m. Os ensaios foram realizados no permeâmetro de carga decrescente seguindo a norma (ABNT NBR 14545: 2000). A permeabilidade do solo à gasolina foi em média 4 vezes maior do que à água, já a permeabilidade ao fluxo diesel foi 1,2 vezes maior do que à água. Com os resultados de permeabilidade intrínseca verificou-se grandes diferenças na estimativa dos coeficientes de permeabilidade dos combustíveis a partir de suas viscosidades e do coeficiente de permeabilidade hidráulica.

Palavras-chave: Permeabilidade hidráulica do solo, combustíveis, geoestatística.

CHAPTER 3. SPATIAL VARIABILITY OF SOIL PERMEABILITY FLOWING WATER AND FUELS

ABSTRACT

The liquid flow in soil is dependent on the permeability coefficient which is the soil ability to permeate the pores by liquid. Several characteristics of the soil can influence the hydraulic permeability coefficient, as the porous geometry, bulk density and texture. The viscosity and the density of the liquid also influences the hydraulic permeability of the soil being used to determine the intrinsic permeability, which in turn, is an inherent soil property, reflecting the porous soil geometry. This study aimed to determine the permeability coefficients and intrinsic soil permeability to water, gasoline and diesel flows. Undisturbed soil samples in triplicate were collected in Centre of Applied Education in Agricultural Sciences, UFPR, located in the city of Pinhais - PR, in regular spacing of 15x15 m in the layer of 0-0.20 m. Assays were performed in descending load permeameter following standard (ABNT NBR 14545 : 2000). The soil permeability to gasoline was on average four times greater than water, as the permeability to diesel flow was 1.2 times higher than water. With the intrinsic permeability results it was found big differences in the estimation of fuel permeability coefficients from their viscosities and hydraulic permeability coefficient

Keywords: hydraulic permeability of the soil, fuel, geostatistics.

3.3. INTRODUÇÃO

Quando se fala em movimento de líquidos no solo, pode-se citar a permeabilidade hidráulica, ou seja, a capacidade do solo em conduzir água pelos seus poros, conforme a lei de Darcy.

Assim, esse movimento depende diretamente da geometria porosa, propriedades do fluido (viscosidade e massa específica), textura e densidade do solo (Bernardes, 2005). Qualquer modificação na porosidade, causada por inúmeros modos, pode influenciar negativamente a permeabilidade do solo (Martins e Coelho, 1980). Segundo Gonçalves et al. (2013), quando o solo está saturado, o coeficiente de permeabilidade hidráulica depende mais da continuidade porosa do que da textura. Assim, segundo Reichert et al. (2007), o fluxo de fluido que passa por um poro é proporcional a quarta potência de seu diâmetro.

Outro fator importante para a permeabilidade hidráulica é a saturação do solo, pois quanto maior for grau de saturação, maior será seu valor (Silveira, 2004; Cardoso, 2011).

Geralmente, a determinação da permeabilidade hidráulica pode ser realizada pelo permeâmetro de carga constante e pelo permeâmetro de carga decrescente. No sistema de carga constante, mantém-se invariável a pressão de entrada e saída do fluido percolante. Já, o sistema de carga decrescente é mais utilizado para solos com baixos valores de permeabilidade, sendo mais indicada para solos compactados ou com baixa capacidade permeante (ABNT NBR 14545: 2000; Cardoso, 2011; Libardi, 2012).

Segundo Dalbianco (2009), a permeabilidade hidráulica do solo é um atributo de difícil caracterização, pois apresenta grande variabilidade espacial para um mesmo solo, impossibilitando assim a utilização de valores médios que não representam bem resultados que não seguem distribuição normal. Essa variabilidade espacial do solo pode estar relacionada a diversos fatores, tais como variação no material de origem, tempo, clima, relevo, organismos e manejo (Reichart e Timm, 2004). Tal variabilidade pode ser evidenciada em trabalhos como de Eguchi et al. (2003), no qual encontraram uma grande variabilidade da permeabilidade hidráulica do solo saturado, afirmando que pode ter sido decorrente da heterogeneidade textural e estrutural do solo, à presença de raízes, à atividade microbiana e a diferenças na estrutura do solo. Mesquita (2001), Mesquita et al. (2002) e Silva et al. (2008) também evidenciaram valores distintos de

permeabilidade hidráulica em uma mesma área, verificando grande amplitude e coeficiente de variação elevado.

Por sua vez, a permeabilidade intrínseca é uma propriedade do solo, levando em consideração somente o espaço poroso. Nela, não se considera, portanto, as propriedades do fluido (Libardi, 2012). Porém, quando se trata das argilas, a permeabilidade se torna altamente dependente das propriedades do fluido, devido as cargas existentes no mineral que irá interagir de forma diferente com cada fluido devido às suas características físico químicas e a sua grande superfície específica (Cardoso, 2011). Segundo Reichert et al. (2003), a permeabilidade intrínseca também depende da geometria porosa, ou seja, tamanho, forma e distribuição dos poros.

O movimento de líquidos no solo também pode ocorrer por capilaridade, que pode ser melhor entendida em movimento ascendente de líquidos em tubos de pequeno diâmetro (Libardi, 2012). Em solos, tais tubos seriam analogamente formados pela continuidade microporosa, assim quanto menor o poro, maior seria a ascensão capilar. Assim, propriedades como viscosidade, massa específica, tensão superficial, ângulo de contato líquido-sólido e raio do poro influenciam no movimento capilar do líquido.

Desde que haja dependência amostral entre os pontos, a utilização da geoestatística permite a descrição quantitativa da variabilidade espacial dos atributos hidráulicos do solo, bem como a estimativa não tendenciosa e com a mínima variância desses atributos (Siqueira et al., 2008). Desse modo, a partir da técnica da krigagem, obtém-se mapas com as distribuições espaciais para a interpolação dos dados, permitindo assim uma análise mais apropriada dos atributos hidráulicos do solo que possuam elevada dependência espacial.

Assim, neste capítulo, teve-se como objetivo avaliar a variabilidade espacial da permeabilidade hidráulica ao fluxo de água e combustíveis, a possibilidade da estimativa do coeficiente permeabilidade hidráulica ao fluxo de combustíveis, a partir do coeficiente de permeabilidade hidráulica, bem como a ascensão capilar da água e dos combustíveis em um Cambissolo.

3.4. MATERIAL E MÉTODOS

3.4.1. ÁREA EXPERIMENTAL E AMOSTRAGEM

Foram coletadas 32 amostras em um espaçamento de 15 x 15 m e em uma profundidade de 0-0,20 m, todas deformadas, em triplicata e georreferenciadas no CEAA/UFPR, totalizando 96 amostras. Em uma área localizada próximo de uma estrada de acesso para caminhões e tratores (Figura 3.1).



Figura 3.1. Área de estudo e grid amostral.

3.4.2. PREPARO DAS AMOSTRAS

As amostras foram secas e peneiradas em malha de 2mm. Tais amostras foram preparadas de acordo com a densidade de cada ponto amostral previamente determinada, conforme a norma ABNT NBR 14545:2000 .

Depois do preparo das amostras, as mesmas foram saturadas com água, gasolina e diesel até que não houvesse diferença na massa final das amostras. Ademais, antes do ensaio de permeabilidade com carga decrescente, as amostras foram deixadas em carga constante, afim de se garantir o equilíbrio dinâmico do fluxo nas amostras. Cada ensaio foi realizado separadamente, não sendo reutilizadas amostras de solo de um ensaio para outro.

3.4.3. ENSAIOS DE PERMEÂMETRO DE CARGA DECRESCENTE

Nos ensaios com a carga decrescente utilizou-se o permeâmetro elaborado por Rodrigues (2013) (Figura 3.2). Assim, foi cronometrado o tempo que o líquido levou para atravessar a amostra de solo e os limites superior e inferior da carga piezométrica, (Equação 3.1). Tal análise foi realizada no Laboratório de Hidráulica para Irrigação (LHI) do Departamento de Solos e Engenharia Agrícola (DSEA), pertencente ao Setor de Ciências Agrárias (SCA), da Universidade Federal do Paraná (UFPR) (ABNT 14545: 2000; Libardi, 2012).

$$K = \frac{L}{\Delta t} \ln \left(\frac{h_{(t=0)} + L}{h_{(t=t)} + L} \right) \quad (3.1)$$

em que:

K: coeficiente de permeabilidade hidráulica do solo saturado, $m s^{-1}$; q: densidade de fluxo, $m s^{-1}$; h: carga hidráulica nos tempos $t=0$ e $t=t$, m; L: altura do anel no qual a amostra foi coletada, m; Δt : intervalo de tempo para a coleta do fluido, s.



Figura 3.2. Permeâmetro utilizado nos ensaios.

A importância da obtenção do coeficiente de permeabilidade hidráulico na saturação do solo é devida a:

i) Estabelecer o valor de K para cada concentração volumétrica de combustível $[K(\theta)]$. Há dificuldade de se encontrar uma metodologia padronizada, uma vez que as

metodologias existentes são descritas para análises da permeabilidade com solo não saturado, utilizando-se a água como líquido permeante. Como os combustíveis possuem características distintas da água, há assim limitações para a adaptação dessas metodologias na determinação da permeabilidade do solo não saturado com combustíveis.

ii) No processo de infiltração, após a passagem da frente de molhamento, a zona de transmissão se dá em valores próximos a saturação (Figura 3.3).

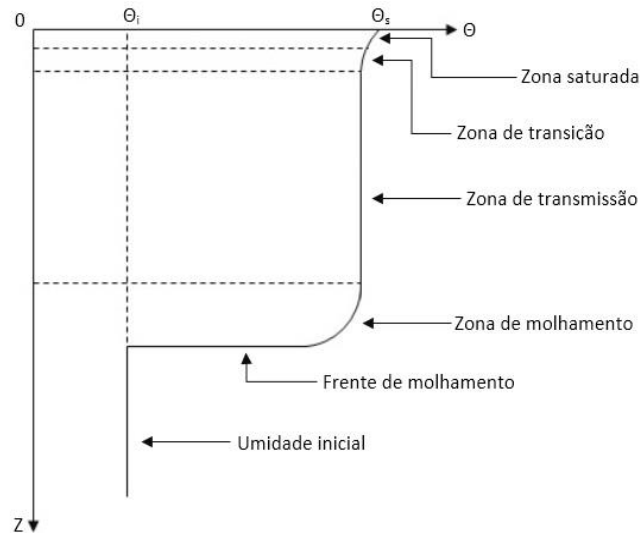


Figura 3.3. Perfil de infiltração de líquidos do solo.

3.4.4. VISCOSIDADE

As equações de viscosidade cinemática para a água e a gasolina foram obtidas a partir dos trabalhos de Macintyre (1997), (Equação 3.2) e Brandão et al. (2014) (Equação 3.3), respectivamente. Para determinação da viscosidade do diesel foram realizados ensaios no copo Ford nº 2 (Equação 3.4) (Figura 3.4) (NBR ABNT 5849:1986) e cronometrando-se o tempo de escoamento do diesel para diferentes temperaturas.

$$\nu = -0,0001T^3 + 0,0055T^2 - 0,1236T + 2,0956 \quad (3.2)$$

$$\nu = 8 \cdot 10^{-5}T^3 - 0,0042T^2 + 0,059T + 0,6 \quad (3.3)$$

$$\nu = 2,388t - 0,007t^2 - 57,008 \quad (3.4)$$

em que:

T: temperatura; °C; t: tempo, s; ν : viscosidade cinemática, $m^2 s^{-1}$.

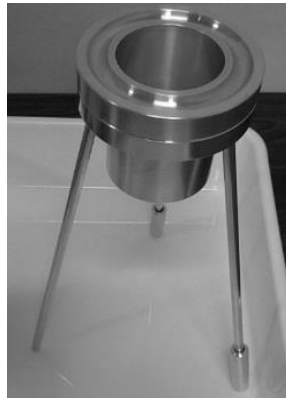


Figura 3.4. Copo Ford utilizado para o ensaio de viscosidade.

3.4.5. PERMEABILIDADE INTRÍNSECA

Após os ensaios de permeabilidade hidráulica do solo ao fluxo de água e combustíveis e de viscosidade, realizou-se o cálculo da permeabilidade intrínseca (Equação 3.5).

$$K_e = \frac{K\eta}{g\rho} = \frac{K\nu}{g} \quad (3.5)$$

em que:

K_e : coeficiente de permeabilidade intrínseca, m^2 ; K : coeficiente de permeabilidade ao fluxo de água e combustíveis do solo saturado, $m\ s^{-1}$; ν : viscosidade cinemática, $m^2\ s^{-1}$; η : viscosidade dinâmica do líquido, $Pa\ s^{-1}$; ρ : massa específica do líquido, $kg\ m^{-3}$; g : aceleração da gravidade, $m\ s^{-2}$.

Analisando-se a Equação (3.5) percebe-se que é possível estimar o coeficiente de permeabilidade de qualquer líquido, a partir da permeabilidade intrínseca (K_e) e da viscosidade do líquido em estudo. Assim, os coeficientes de permeabilidade da gasolina (K_g) e do diesel (K_d) foram estimados a partir da permeabilidade intrínseca calculada a partir da água (K_{ew}) e de sua viscosidade cinemática, determinada em função da temperatura da água em cada ensaio realizado. Retas 1:1 foram elaboradas entre os valores de K_g e K_d estimados a partir do K_{ew} e da viscosidade da água (ν_w), verificando-se o desempenho dessas estimativas.

3.4.6. DETERMINAÇÃO DA ASCENSÃO CAPILAR

Para a determinação da ascensão capilar foram montadas três colunas com garrafas PET, com altura de 0,35 m cada (Souza et al., 2012). Assim, as colunas foram preenchidas com solo, nas densidades de 1200, 1300 e 1400 kg m⁻³, sendo cada densidade em triplicata. Esses valores de densidade utilizados nos ensaios foram estabelecidos devido as densidades mínima, média e máxima determinadas na área de estudo.

Após as colunas serem preenchidas com o solo seco e peneirado (Figura 3.5), as mesmas foram colocadas em recipientes contendo o líquido de interesse, sendo primeiramente a água, em seguida a gasolina e depois o diesel. Para cada líquido foram montadas novas colunas.

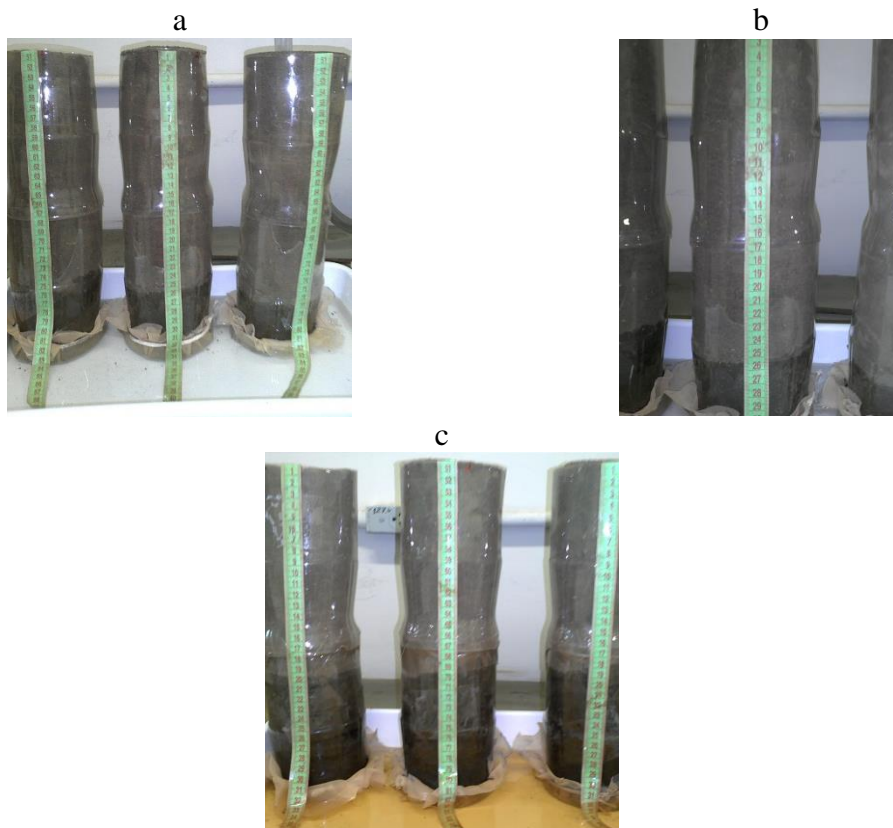


Figura 3.5. Colunas para determinação da ascensão capilar dos líquidos. a) água, b) gasolina e c) diesel.

Assim, registrou-se a altura da franja capilar em determinados tempos, para posterior ajuste de modelos de ascensão capilar baseados em modelos de infiltração de água em solos. As equações ajustadas foram de Kostiakov (1932), Horton (1940) e Philip (1957) (Equações 3.6, 3.7 e 3.8).

$$H = At^\alpha \quad (3.6)$$

$$H = \frac{(i_0 - i_f)}{\beta} [1 - e^{-\beta(t)}] + i_f \cdot t \quad (3.7)$$

$$H = St^{1/2} + i_f \cdot t \quad (3.8)$$

em que:

H: altura da ascensão capilar, m; A, S, β , α : parâmetros de ajuste; i_0 : taxa de ascensão capilar inicial, $m s^{-1}$; i_f : taxa de ascensão capilar final, $m s^{-1}$; t: tempo, s.

3.4.7. ANÁLISE ESTATÍSTICA

A variabilidade espacial foi avaliada utilizando-se o *software* R, por meio do pacote *geoR* (Ribeiro Jr, e Diggle, 2001). Primeiramente, uma análise exploratória dos dados foi realizada, seguida da análise descritiva clássica, onde os parâmetros máximo, mínimo, média, mediana, desvio padrão, coeficiente de variação, assimetria e curtose foram determinados (Pimentel Gomes, 1987). A matriz de correlação foi construída também com o auxílio do *software* R, buscando-se não a correlação entre os dados da malha amostral, mas sim a correlação entre as matrizes de dados de interpolação geradas que compuseram os mapas.

Após a estatística descritiva, utilizou-se a técnica de interpolação por krigagem (Ribeiro Jr, e Diggle, 2001) a partir do critério da máxima verossimilhança, utilizando os índices *Akaike Information Criterion* (AIC) e *Bayesian Information Criterion* (BIC). Por meio desses índices, escolheu-se o melhor ajuste a semivariância dos resultados entre os modelos wave, esférico, exponencial, gaussiano e matérn.

A fim de se verificar a possibilidade da estimativa dos mapas dos coeficientes de permeabilidade dos combustíveis, a partir do mapa do coeficiente de permeabilidade hidráulica, utilizou-se a matriz de correlação, por meio do coeficiente de correlação de Pearson, que segundo Cohen (1988), mede o grau de associação entre duas variáveis. A determinação da matriz de correlação foi realizada por meio do *software* R, correlacionando-se os pixels dos pares dos mapas de interesse. Assim, foram utilizados 7531 pixels e não somente os pontos amostrais dos mapas.

3.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 3.1 pode-se verificar os valores encontrados para o ensaio de permeabilidade hidráulica e intrínseca do solo para água, gasolina e diesel.

Tabela 3.1. Resultado do ensaio da permeabilidade hidráulica e intrínseca do solo para água, diesel e gasolina.

Amostra	$K_{(água)}$	$K_{(gasolina)}$	$K_{(diesel)}$	$K_{e(água)}$	$K_{e(gasolina)}$	$K_{e(diesel)}$
	$(\times 10^{-5}) \text{ m s}^{-1}$			$(\times 10^{-12}) \text{ m}^2$		
1	2,92	2,92	1,55	4,53	22,43	7,38
2	1,23	4,12	1,16	1,91	31,62	5,27
3	1,77	11,12	4,89	3,02	86,01	23,49
4	0,92	3,52	0,95	5,70	26,76	4,39
5	1,82	15,37	2,17	3,10	112,61	9,96
6	1,40	5,62	3,94	2,57	41,20	18,24
7	1,38	10,06	3,00	2,26	74,07	14,50
8	0,98	2,61	1,40	1,50	20,19	6,38
9	0,68	3,83	2,05	1,04	29,28	9,38
10	0,61	1,90	0,76	0,98	14,72	3,69
11	1,68	2,02	0,61	2,70	15,86	2,78
12	0,98	1,97	1,33	1,78	15,75	6,39
13	1,33	5,41	1,52	2,41	43,81	7,02
14	1,84	10,30	2,39	4,21	59,76	10,91
15	0,75	12,70	1,48	1,49	107,79	6,87
16	0,56	7,96	1,51	0,87	81,20	6,96
17	0,76	5,73	1,02	1,12	36,95	4,62
18	0,97	5,66	2,19	1,84	48,33	10,44
19	1,05	4,70	1,40	1,24	35,73	6,70
20	1,43	4,06	1,10	3,00	39,39	5,28
21	0,58	1,63	0,48	1,22	15,50	2,13
22	0,62	1,19	0,32	0,69	8,33	1,45
23	1,10	2,18	0,42	1,81	10,43	1,84
24	0,93	2,99	0,24	1,97	30,12	1,08
25	0,45	1,22	0,27	0,72	10,72	1,20
26	0,46	0,96	0,34	0,84	6,95	1,54
27	1,20	7,68	0,88	0,77	9,02	3,83
28	2,78	14,24	2,31	4,84	152,89	10,80
29	1,81	5,84	1,83	2,98	46,74	8,52
30	0,45	1,55	0,86	0,72	11,82	3,95
31	0,56	1,67	0,53	1,02	13,22	2,35
32	0,52	3,29	0,54	0,95	25,30	2,64

K: coeficiente de permeabilidade do solo ao fluxo de líquidos; K_e : coeficiente de permeabilidade intrínseca do solo.

Para o cálculo da permeabilidade intrínseca do diesel, determinou-se a viscosidade cinemática em diferentes temperaturas fazendo-se um ajuste linear (Figura 3.6c). Para a água e gasolina, utilizaram-se as Equações (3.2) e (3.3) para gerarem as regressões apresentadas nas Figuras 3.4a e 3.4b, respectivamente.

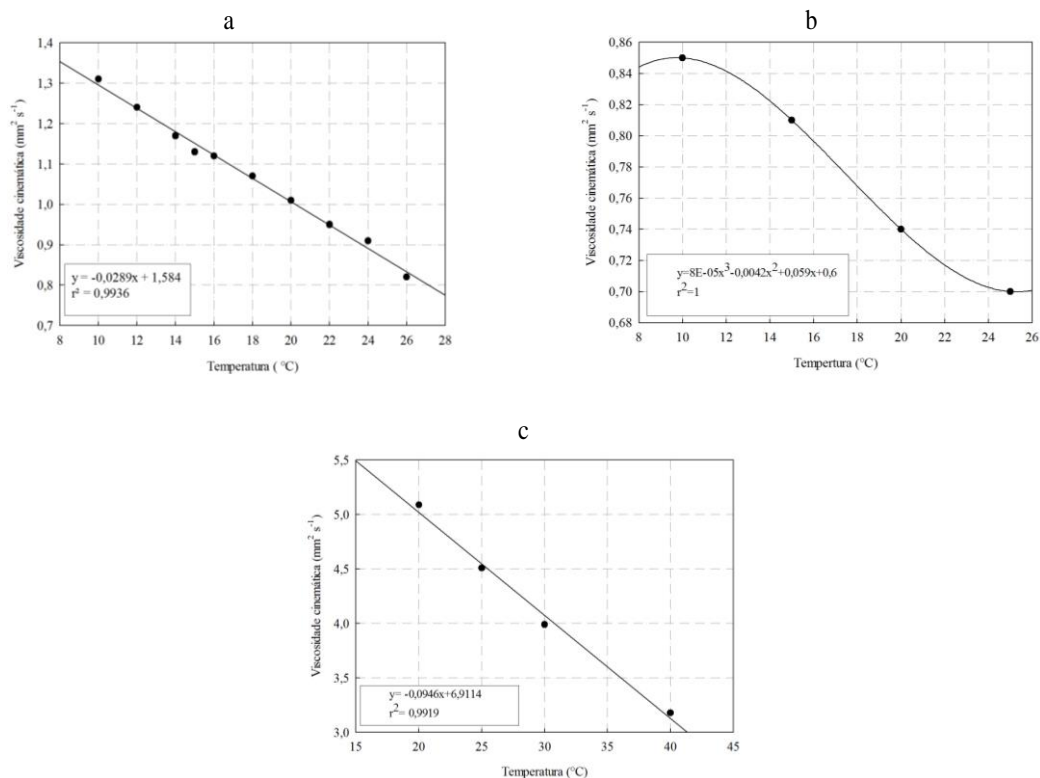


Figura 3.6. Gráficos da viscosidade *versus* a temperatura. a) água; b) gasolina; c) diesel

O resultado da estatística descritiva pode ser observado na Tabela 3.2, no qual é possível perceber que o coeficiente de variação para o ensaio de permeabilidade foi alto para todos os líquidos utilizados, tal resultado também foi encontrado por Gonçalves et al. (2001), que relata que a permeabilidade pode possuir coeficiente de variação maior que 100%, pois segundo Dalbianco (2009), pequenas variações na porosidade, faz com que haja uma alteração considerável na permeabilidade, interferindo assim no coeficiente de variação, e também devido ao movimento tridimensional da água.

Tabela 3.2. Resultados da estatística descritiva

	$K_{\text{(água)}}$	$K_{\text{(gasolina)}}$	$K_{\text{(diesel)}}$	$K_{e\text{(água)}}$	$K_{e\text{(gasolina)}}$	$K_{e\text{(diesel)}}$
	----- m s^{-1} -----			----- $(\times 10^{-12}) \text{ m}^2$ -----		
Mediana	0,9800*	0,3945*	0,1250	2,0600	40,10	6,6200
Máximo	0,3020*	1,5400*	0,4890	5,7000	152,90	23,49
Mínimo	0,0450*	0,0960*	0,0240	0,6900	6,9700	1,0800
Média	0,1141*	0,5188*	0,1420	1,7400	29,70	5,8300
1º qua	5,9600*	0,2010*	0,0060	1,0100	15,31	2,7500
3º qua	0,1470*	0,6300*	0,0188	2,7700	47,14	8,7400
CV	0,5500	0,7720	0,7500	0,6415	0,8770	0,7650
Assimetria	1,1500	1,0600	1,4000	1,0800	1,5100	1,4500
Curtose	0,9200	0,0400	1,9600	0,3300	1,7700	2,1700

K: coeficiente de permeabilidade do solo ao fluxo de líquidos, K_e : coeficiente de permeabilidade intrínseca do solo, CV: coeficiente de variação, 1º qua: primeiro quartil, 3º qua: terceiro quartil, *: valores multiplicados por 10^{-6} .

Observando-se os resultados obtidos por meio do ensaio de permeabilidade com água e gasolina, verificou-se que, em média, a permeabilidade do solo ao fluxo de gasolina foi 4 vezes maior do que ao fluxo de água. Resultado similar também foi observado por Sousa et al. (2012), Cardoso (2011) e Anderson et al. (1985), quando realizaram ensaios de permeabilidade com hidrocarbonetos em solos argilosos. Segundo Anderson et al. (1985) tal fenômeno é decorrente do solo argiloso possuir cargas e essas interagirem com as cargas dos líquidos, ocasionando assim a presença de microfissuras e com elas caminhos preferenciais (Figura 3.7). Tais microfissuras foram ocasionadas devido aos líquidos possuírem baixa constante dielétrica, pois quanto maior for a constante dielétrica do líquido, maior será a probabilidade da argila em adsorver-lo, podendo alterar as forças atrativas e repulsivas de alguns minerais de argila.



Figura 3.7. Imagem das amostras não deformadas. a) em saturação capilar com gasolina; b) após saturação em água (direita) e em gasolina (esquerda).

A constante dielétrica da água é da ordem de 80, da gasolina 9,06 e do diesel 2,13, interagindo assim com as cargas da argila gerando a desidratação do solo (Cardoso, 2011). A permeabilidade do solo ao diesel foi em média 1,2 vezes maior do que a da água, também devido aos mesmos fenômenos ocorridos com a gasolina, porém com menor evidência. Houve também a formação de microfissuras, mas que não foram suficientes para alteração significativa devido a maior viscosidade do diesel.

Esses resultados permitem identificar que, na ocorrência de um derramamento acidental de gasolina e diesel sobre um solo da mesma condição do experimento realizado, provavelmente os combustíveis irão alcançar mais rapidamente o lençol freático, necessitando de medidas imediatas para mitigação do acidente.

Para o teste de permeabilidade intrínseca, foi observado que os valores para água, diesel e gasolina não foram os mesmos, entrando em contradição com Libardi (2012), que diz que a permeabilidade intrínseca é um atributo inerente ao solo. Cardoso (2011) relata que quando se trata de solos argilosos, e esses possuem cargas, a permeabilidade intrínseca será diferente para os líquidos, principalmente devido a constante dielétrica e as cargas do solo, ou seja, da afinidade elétrica do fluido e das partículas do solo.

Nas retas de comparação 1:1 (Figura 3.8), nota-se que as estimativas dos valores de K_g e K_d , realizadas a partir dos valores de $K_{e(\text{água})}$ e das viscosidades da gasolina e do diesel não apresentaram bom desempenho, uma vez que os coeficientes de determinação (R^2) foram extremamente baixos. Tais resultados comprovam a necessidade de se medir os coeficientes de permeabilidade ao fluxo de combustíveis para o solo avaliado, e não estima-los a partir da Equação (3.6).

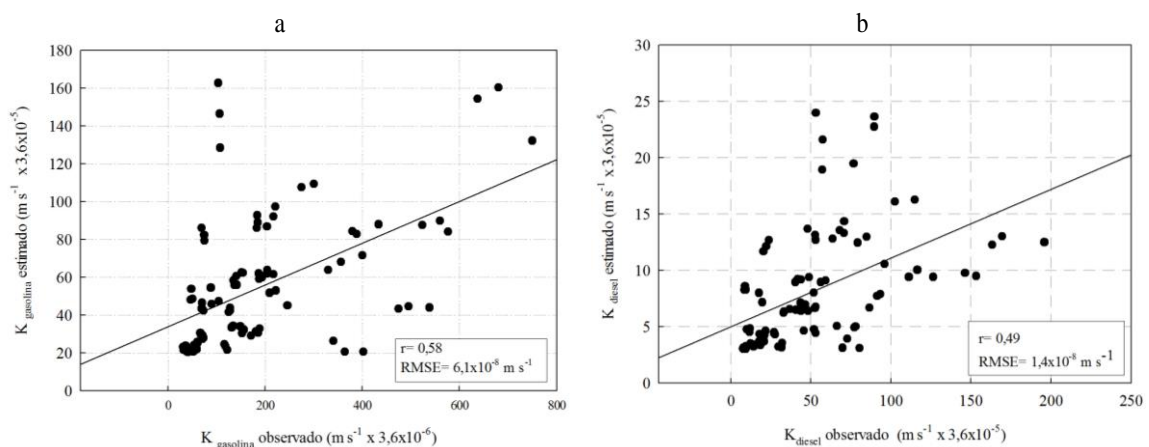


Figura 3.8. Retas de comparação 1:1 entre as permeabilidades do solo ao fluxo de gasolina e diesel estimadas pela Equação (3.5), a partir da permeabilidade intrínseca e das viscosidades desses líquidos. a) gasolina e b) diesel.

Os parâmetros de ajuste dos semivariogramas (Figura 3.9) da permeabilidade hidráulica do solo à água, gasolina e diesel, bem como a permeabilidade intrínseca para os mesmos líquidos estão dispostos na Tabela 3.3. Pode-se perceber que o melhor modelo ajustado para todos os ensaios foi o esférico, também encontrado por Dalbianco (2009), para a construção do mapa da permeabilidade hidráulica para a microbacia.

Ao observar o alcance (Tabela 3.3), pode-se verificar que todos foram maiores do que a distância utilizada para a amostragem, indicando assim que o grid de coleta utilizado foi adequado no experimento realizado. Os dados para todos os ensaios precisaram ser ajustados ao boxcox, utilizando o fator de ajuste lambda (λ) (Tabela 3.3), uma vez que os resultados não apresentaram distribuição normal, pois assimetria e curtose diferentes de zero.

Tabela 3.3. Parâmetros de ajuste dos semivariogramas do coeficiente de permeabilidade e permeabilidade intrínseca.

Variável	Modelo	C	C ₀	C ₀ / (C ₀ + C)	a (m)	β	AIC	λ	BIC
K _(água)	Wave	0,002	0,001	0,686	33,7	342,3	-676,6	0,2	-670,7
K _(gasolina)	esférico	0,001	0,009	0,096	24,3	288,4	-570,9	0,2	-568,0
K _(diesel)	gauss	0,003	0,005	0,0357	28,1	335,1	-662,1	0,2	-651,4
K _{e(água)}	esférico	0,000	0,465	0,000	26,9	-44,9	98,3	0,2	101,2
K _{e(gasolina)}	esférico	0,748	2,022	0,270	33,2	-145,7	298,5	0,2	301,5
K _{e(diesel)}	gauss	0,089	1,017	0,080	23,5	-83,14	174,3	0,2	180,1

K: coeficiente de permeabilidade ao fluxo de líquidos no solo; K_e: coeficiente de permeabilidade intrínseca do solo; C: patamar; C₀: efeito pepita; a: alcance; β : verossimilhança, AIC: Critério de Informação de Akaike; BIC: Critério de Informação Baysiano

Ao verificar os semivariogramas (Figura 3.9) gerados, percebe-se que os mesmos auxiliaram na avaliação da dependência espacial da permeabilidade do solo ao fluxo de água e combustíveis e da permeabilidade intrínseca.

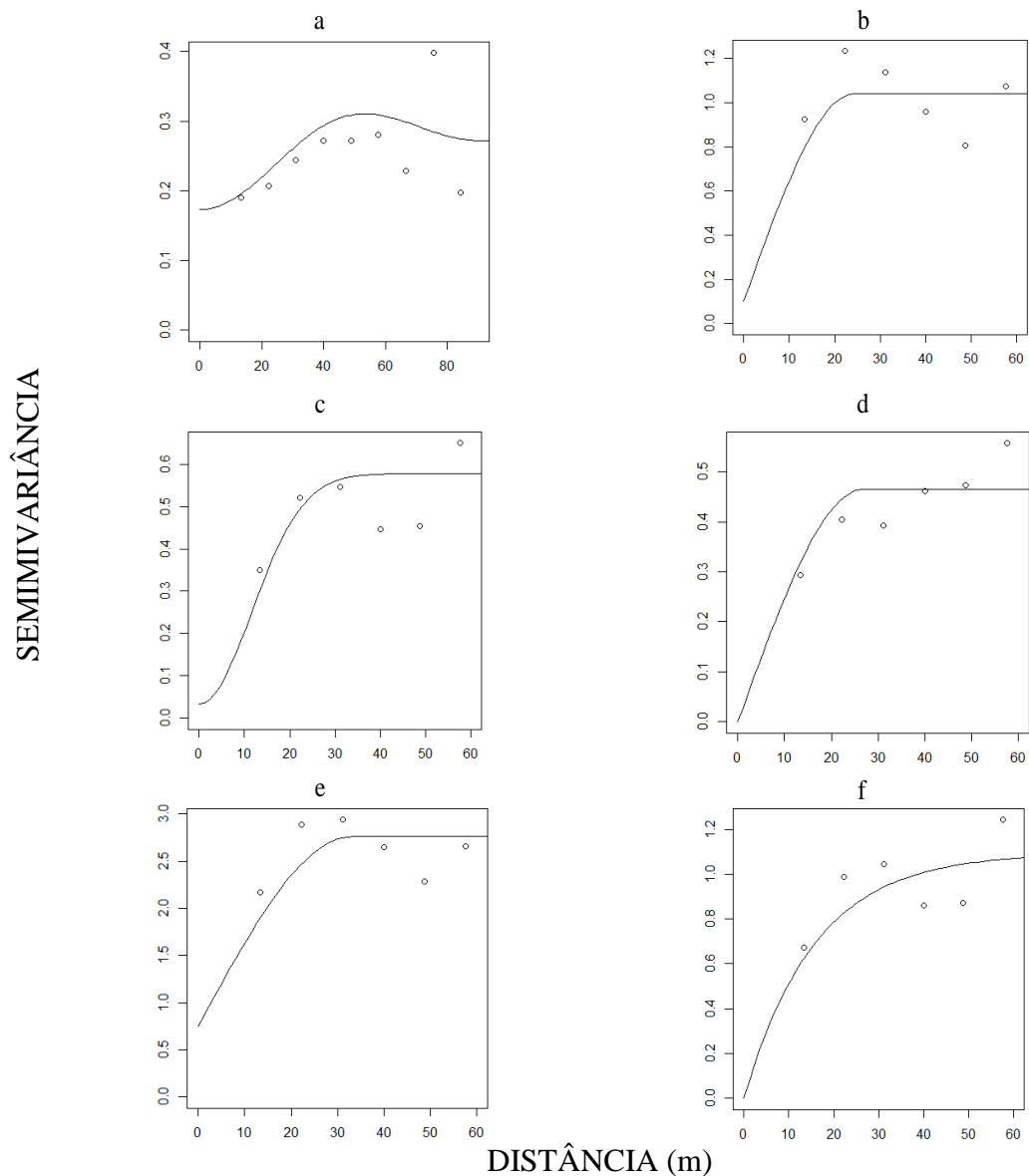


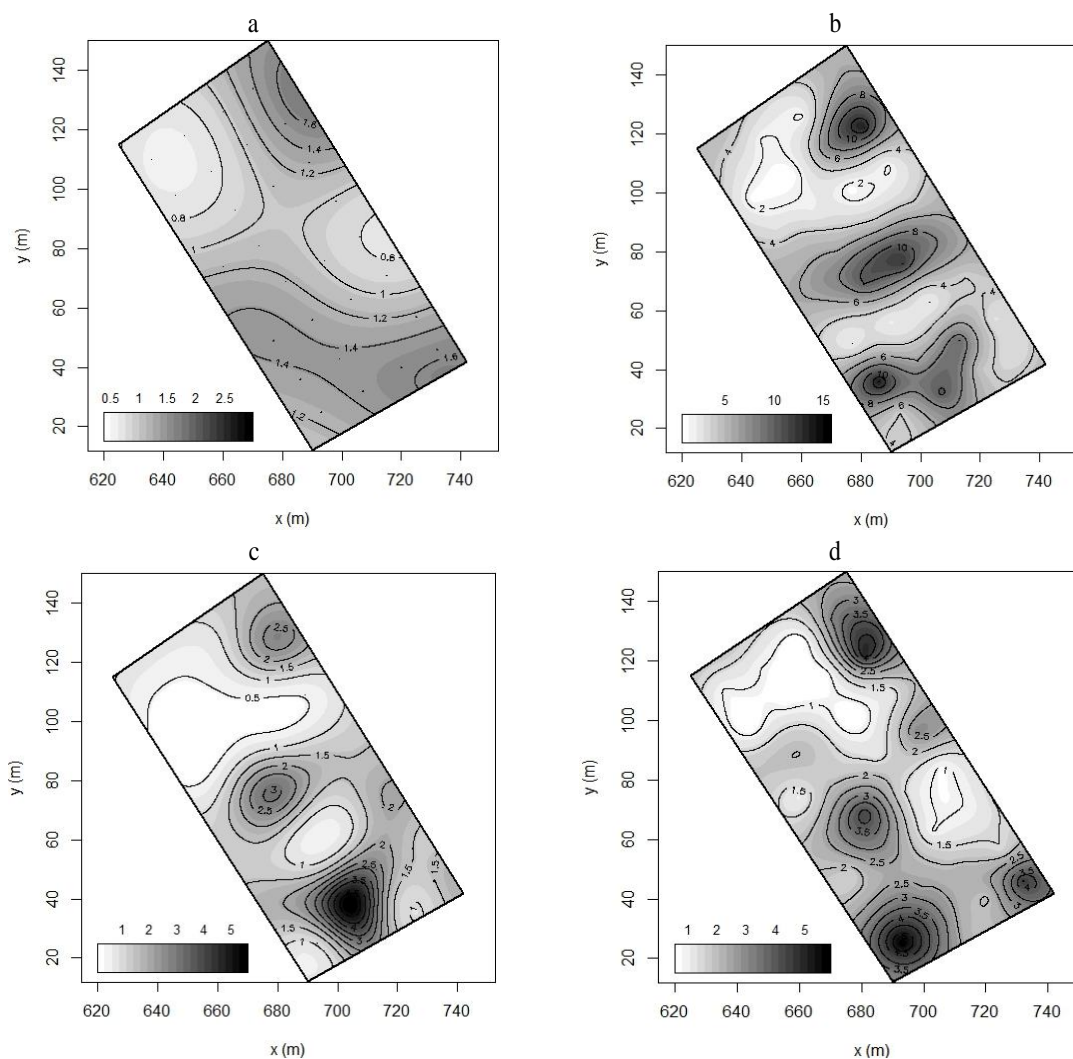
FIGURA 3.9. Semivariogramas da permeabilidade do solo ao fluxo dos líquidos: a) $K_{\text{água}}$, b) K_{gasolina} , c) K_{diesel} , d) $K_{\text{eágua}}$, e) $K_{\text{egasolina}}$ e f) K_{ediesel} .

Pode-se observar com o auxílio da matriz de correlação (Tabela 3.4), que os mapas gerados (Figura 3.8) apresentam comportamento semelhantes, sendo a correlação variando de moderada a forte.

Tabela 3.4. Matriz de correlação para os mapas de permeabilidade ao fluxo de água, diesel e gasolina e de permeabilidade intrínseca à água, diesel e gasolina.

	$K_{(água)}$	$K_{(gasol.)}$	$K_{(diesel)}$	$K_e(água)$	$K_e(gasol.)$	$K_e(diesel)$
$K_{(água)}$	1	-	-	-	-	-
$K_{(gasol.)}$	0,52	1	-	-	-	-
$K_{(diesel)}$	0,57	0,72	1	-	-	-
$K_e(água)$	0,85	0,48	0,48	1	-	-
$K_e(gasol.)$	0,55	0,91	0,71	0,54	1	-
$K_e(diesel)$	0,59	0,72	0,99	0,49	0,72	1

Após a realização da krigagem foram obtidos os mapas temáticos (Figura 3.10) para cada ensaio realizado. Ao verificar os mapas gerados, nota-se que para a permeabilidade a todos os líquidos, mesmo com valores distintos, houve o mesmo comportamento.



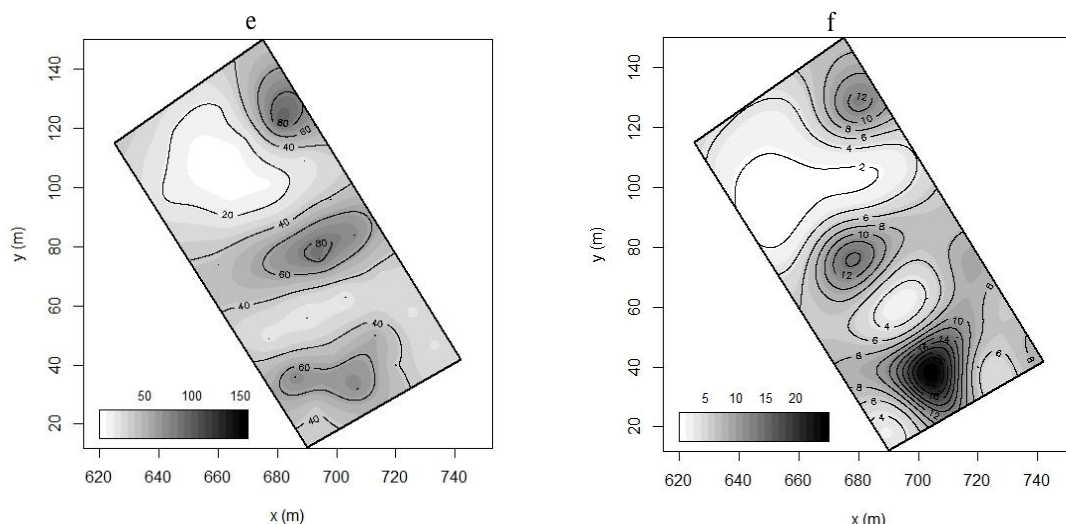
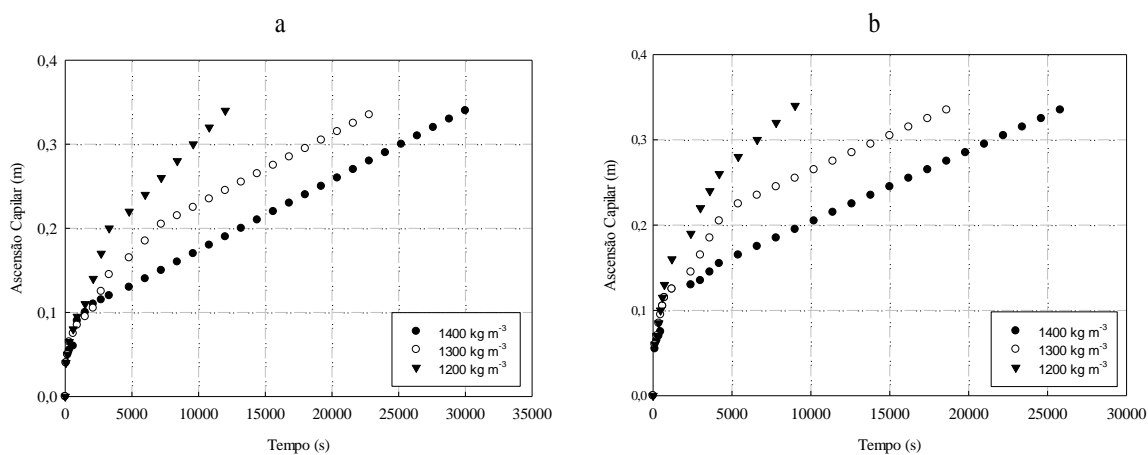


Figura 3.10. Mapas da permeabilidade do solo ao fluxo dos líquidos: a) Água; b) gasolina; c) Diesel; d) Permeabilidade intrínseca à água; e) Permeabilidade intrínseca à gasolina; f) Permeabilidade intrínseca ao diesel.

Após o ensaio de ascensão da franja capilar, foi possível perceber que para a água e gasolina (Figura 3.11a e 3.11b), a ascensão ocorreu de forma mais rápida na menor densidade do solo (1200 kg m^{-3}), alcançando mais rápido a altura máxima de 34 cm. Para o diesel, a ascensão foi ligeiramente mais rápida nas colunas de densidade intermediária de solo (1300 kg m^{-3}) (Figura 3.11c). Possivelmente, esse nível de adensamento da coluna de solo proporcionou maior formação de poros capilares, que associados a maior viscosidade do diesel, proporcionou o crescimento mais rápido da franja capilar. Esse fenômeno é regido pela equação de Laplace, que leva em consideração não somente o raio do poro, mas também a tensão superficial, massa específica e ângulo de contato líquido-sólido.



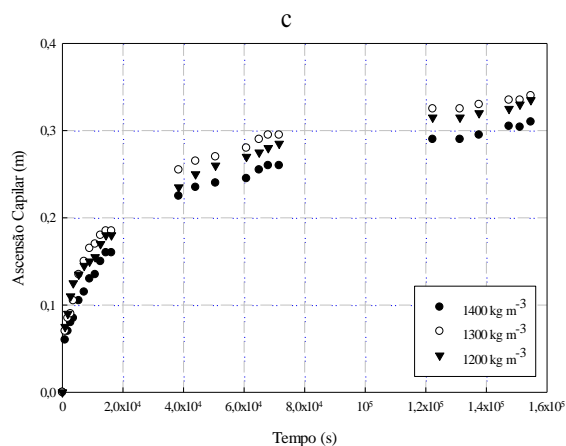


Figura 3.11. Ascensão capilar de líquidos para três densidades do solo. a) água; b) gasolina e c) diesel

Verificando-se o comportamento da franja capilar similar ao da curva de infiltração acumulada de água no solo, ajustaram-se alguns modelos para sua predição (Tabela 3.5).

Tabela 3.5. Modelos ajustados, coeficiente de correlação de Pearson (r) e raiz do erro médio quadrático (RMSE) para cada líquido no ensaio de franja capilar.

Líquido	Densidade do solo (kg m^{-3})	Modelo	r	RMSE (m)
Água	1200	Kostiakov	0,997	0,0210
	1300	Kostiakov	0,997	0,0304
	1400	Philip	0,991	0,0276
Gasolina	1200	Kostiakov	0,998	0,0719
	1300	Kostiakov	0,998	0,0507
	1400	Kostiakov	0,988	0,0447
Diesel	1200	Kostiakov	0,998	0,0464
	1300	Philip	0,996	0,0503
	1400	Philip	0,998	0,0441

Os modelos ajustados para cada densidade e para cada líquido podem ser melhor verificados nas Figuras (3.12). Os parâmetros de ajuste dos modelos são dispostos na Tabela 3.6

Tabela 3.6. Parâmetros de ajustes dos modelos

Líquido	ρ_s (kg m^{-3})	Modelo	A	S	α	i_f ($\text{m s}^{-1} \times 10^{-6}$)
Água	1200	Kostiakov	0,0039	-	0,4730	-
	1300	Kostiakov	0,0046	-	0,4240	-
	1400	Philip	-	0,0010	-	0,21
Gasolina	1200	Kostiakov	0,0083	-	0,4074	-
	1300	Kostiakov	0,01084	-	0,3473	-
	1400	Kostiakov	0,0076	-	0,3644	-
Diesel	1200	Kostiakov	0,0129	-	0,2727	-
	1300	Philip	-	0,0018	-	2,50
	1400	Philip	-	0,0015	-	1,95

ρ_s : densidade do solo seco.

Ao observar os modelos ajustados para o diesel, verifica-se dois melhores ajustes para o modelo de Philip e um melhor ajuste por Kostiakov, o que contradiz o resultado de Souza et al., (2012), que estabeleceram que para ensaios de ascensão capilar com diesel em diferentes solos, deve-se ajustar o modelo de Kostiakov.

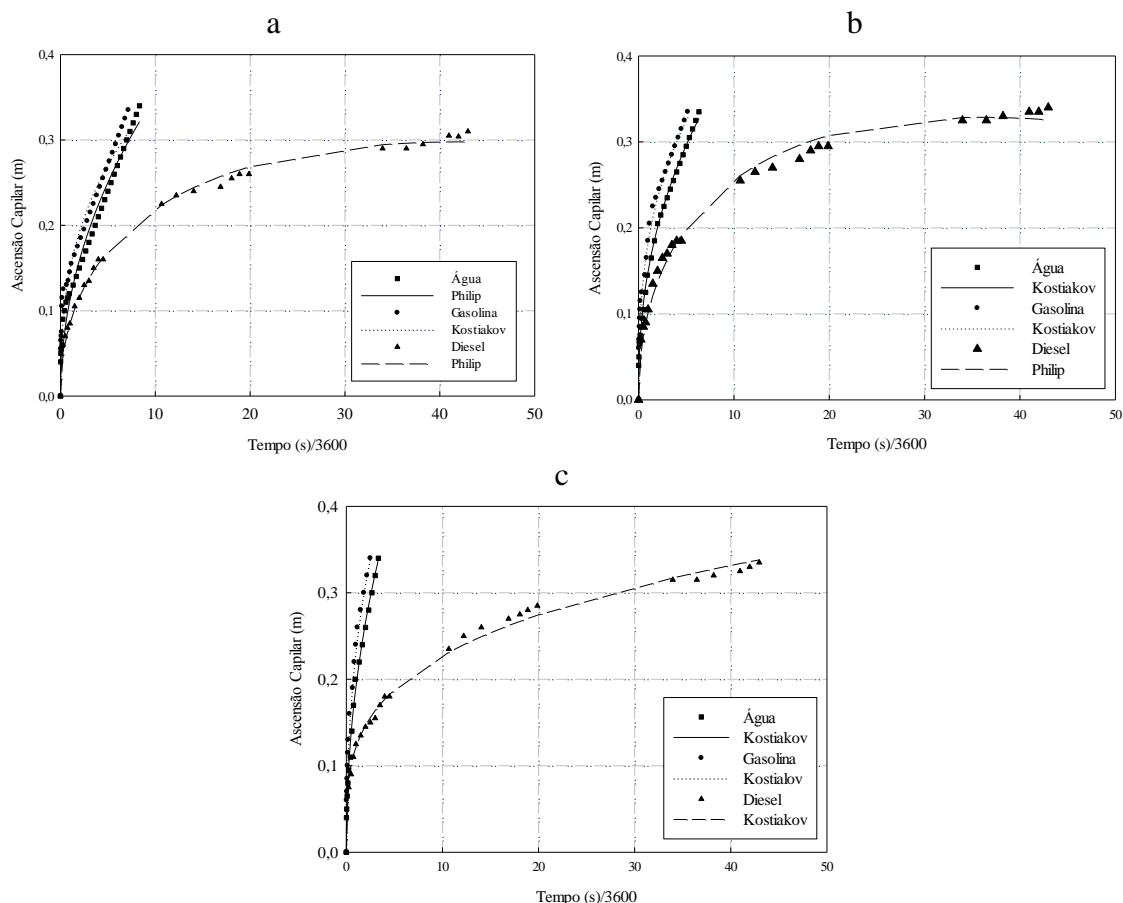


Figura 3.12. Modelos ajustados para o ensaio de ascensão capilar para os líquidos água, gasolina e diesel, nas densidades a) 1200 kg m^{-3} , b) 1300 kg m^{-3} e c) 1400 kg m^{-3} .

3.6. CONCLUSÕES

Nas condições em que o estudo foi realizado, conclui-se que:

Os coeficientes de permeabilidade ao fluxo de combustíveis para o solo avaliado não podem ser estimados a partir da equação que relaciona a permeabilidade intrínseca, a aceleração da gravidade e a viscosidade do líquido considerado.

Em média, a permeabilidade do solo ao fluxo de gasolina foi 4 vezes maior que ao fluxo de água, e a permeabilidade do solo ao fluxo do diesel foi 1,2 vezes maior do que ao fluxo de água.

A permeabilidade intrínseca do solo foi diferente para os três líquidos avaliados, evidenciando que a estimativa da permeabilidade ao fluxo de outros líquidos, a partir da correção da viscosidade do líquido de interesse, leva a falsos valores, recomendando-se, sempre que possível, medir o coeficiente de permeabilidade do solo para o líquido de interesse e a partir dele, determinar sua permeabilidade intrínseca.

Os mapas de variabilidade espacial da permeabilidade do solo ao fluxo de água e combustíveis confirmaram a dependência espacial desses atributos, devido a não normalidade dos dados, impossibilitando assim, neste caso, a realização de conclusões baseadas na estatística de teste de médias.

Nas análises geoestatísticas, as semivariâncias foram ajustadas aos modelos *wave*: para $K_{(água)}$, esférico: para $K_{gasolina}$, $K_{e(água)}$ e $K_{e(gasolina)}$; gaussiano para as variáveis $K_{(diesel)}$ e $K_{e(diesel)}$ e com os alcances práticos de 33,67; 24,34; 28,14; 26,90; 33,23 e 23,49 m, respectivamente.

Nas densidades avaliadas e para o solo avaliado, a gasolina também apresentou maior ascensão capilar confirmando novamente a necessidade de atenção para técnicas de remediação para postos de combustíveis.

3.7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em relação a futuros ensaios de permeabilidade do solo ao fluxo de combustíveis, recomenda-se:

Que os ensaios sejam realizados com solos com outras classes texturais, a fim de se verificar a influência textural na interação dos combustíveis no solo;

Que os ensaios sejam realizados com outros tipos de combustíveis, como por exemplo, o etanol e o querosene.

Que, se possível, os ensaios sejam realizados em diferentes teores de combustíveis e água nas amostras de solo.

3.8. LITERATURA CITADA

- Anderson DC, Brown KW, Thomas JC. Conductivity of Compacted Clay Soils to Water and Organics Liquids. *Waste Management & Research*. 1985; 3: 339-349.
- Bernardes RS, Condutividade Hidráulica de três solos da região Norte Fluminense [tese]. Campo dos Goytacazes: Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro; 2005
- Brandão AP, Martins RJ, Lamego LSR. Modelagem da viscosidade para misturas substitutas para a gasolina. In: 54º Congresso Brasileiro de Química, Natal- RN: CBQ, 2014. v. 1. p 1-2.
- Cardoso LSP. Estudo do transporte de poluentes imiscíveis no solo [tese]. Salvador: Universidade Federal da Bahia; 2011.
- Cohen J. *Statistical power analysis for the behavioral sciences*. Hillsdale, NJ, Erlbaum; 1988.
- Dalbiano L. Variabilidade Espacial e estimativa da condutividade hidráulica e caracterização físico-hídrica de uma microbacia hidrográfica rural [dissertação]. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria; 2009.
- Eguchi ES, Silva EL, Oliveira MS. Variabilidade da condutividade hidráulica do solo saturado e da taxa de infiltração básica determinadas “in situ”. *Ciência e Agrotecnologia*. 2003; edição especial:1607-1613.
- Gonçalves ACA, Folegatti MV, Mata JDV. Análise exploratória e geoestatística da variabilidade de propriedades físicas de um Argissolo. *Acta Scientiarum*. 2001; 23:1149-1157.
- Gonçalves ADMA, Libardi PL. Análise da determinação da condutividade hidráulica do solo pelo método do perfil instantâneo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. 2013; 37:1174-1184.
- Horton RE. An approach towards a physical meaning of infiltration capacity. *Soil Science Society of America*. 1940; 5:399-417.
- Kostiakov AN. On the dynamics of coefficient of water percolation in soils and the necessity of studying it from a dynamic view for the purpose of amelioration. *Trans. 6th Congr. Int. Soc. Sci*. 1932; part A:17-21.
- Libardi PL. *Dinâmica da Água no Solo*. 2 ed. São Paulo – SP. Edusp; 2012.
- Macintyre JA. *Bombas e Instalações de Bombeamento*. Livros Técnicos e Científicos. 2ª ed., Editora S.A; 1997.
- Martins PFS, Coelho MA. Efeito do manejo da vegetação sobre retenção e movimento da água do solo. *Revista Brasileira de. Ciência do Solo*. 1980; 4:67-71.

- Pimentel Gomes, F. A., Estatística Moderna na Pesquisa Agropecuária. 2 ed. Piracicaba: Potafos; 1984.
- Philip JR. The theory of infiltration. The infiltration equation and solution. Soil Science. 1957; 83:345-357.
- Reichardt K, Timm LC. Solo, Planta e Atmosfera Conceitos, Processos e Aplicações. Manole; 2004.
- Reichert JM, Reinert DJ, Braida JA. Qualidade dos solos e sustentabilidade de sistemas agrícolas. Ciência & Ambiente. 2003; 27:26-48.
- Reichert JM, Suzuki, L, E. A. S. & Reinert, D. J., Compactação do solo em sistemas agropecuários e florestais: identificação, efeitos, limites críticos e mitigação. In: Ceretta CA, Silva LS, Reichert JM. Tópicos em ciência do solo. 1. Ed. Viçosa: SBCS, 2007;5: 49-134.
- Ribeiro JR PJ, Diggle PJ. geoR: A package for geostatistical analysis. R News. 2001; 1: 15-18.
- Rodrigues, M.C., Construção de um permeâmetro para determinação da permeabilidade hidráulica do solo [trabalho de conclusão de curso]. Universidade Federal do Paraná; 2013.
- Silveira SS. Infiltração e transporte de solutos na zona não saturada de um solo florestal – Parque Nacional da Tijuca RJ [tese]. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro; 2004.
- Siqueira GM, Vieira SR, Ceddia MB. Variabilidade dos atributos físicos do solo determinados por métodos diferentes. Bragantia. 2008; 67:203-211.
- Sousa, R. P. ; Oliveira, I. B. ; Machado, S. L. & Sales, E. A., Development of an Instrumented Channel for Multiphase Flow in Unsaturated Soils. Soils & rocks. 2012; 35: 237-249.

CONCLUSÃO GERAL

As semivariâncias melhor ajustadas aos modelos *wave*: para areia, silte, densidade do solo, densidade das partículas, $K_{(água)}$; esférico: para argila, $K_{gasolina}$, $K_{e(água)}$ e $K_{e(gasolina)}$ e gaussiano para a porosidade $K_{(diesel)}$ e $K_{e(diesel)}$. Os alcances práticos obtidos para areia, silte, argila, densidade do solo, densidade das partículas, porosidade, $K_{(água)}$, $K_{(gasolina)}$, $K_{(diesel)}$, $K_{e(água)}$, $K_{e(gasolina)}$ e $K_{e(diesel)}$ foram de 42,78; 29,74; 46,44; 45,52; 15,21; 22,91; 33,67; 24,34; 28,14; 26,90; 33,23 e 23,49 m respectivamente.

Para o planejamento de futuros experimentos no referido Cambissolo, pode-se utilizar valores médios de densidade de partículas e da porosidade. Entretanto, os teores de areia, silte e argila apresentam dependência espacial e não podem ser atribuídos valores médios.

Como os mapas de variabilidade espacial dos atributos físicos densidade do solo, das partículas e da porosidade apresentam fraca correlação com os mapas de variabilidade espacial textural, estes não podem ser portanto, estimados a partir dos teores de areia, silte e argila. Já os mapas de variabilidade espacial da permeabilidade hidráulica do solo ao fluxo de água e combustíveis tiveram uma forte dependência espacial desses atributos, devido a não normalidade dos dados, impossibilitando assim, neste caso, a realização de conclusões baseadas na estatística de teste de médias

Em média, a permeabilidade do solo ao fluxo de gasolina foi 4 vezes maior que ao fluxo de água, e a permeabilidade do solo ao fluxo do diesel foi 1,2 vezes maior do que ao fluxo de água.

A permeabilidade intrínseca do solo foi diferente para os três líquidos avaliados, evidenciando que a estimativa da permeabilidade ao fluxo de outros líquidos, a partir da correção da viscosidade do líquido de interesse, leva a falsos valores, recomendando-se, sempre que possível, medir o coeficiente de permeabilidade do solo para o líquido de interesse e a partir dele, determinar sua permeabilidade intrínseca.

Nas densidades avaliadas e para o solo avaliado, a gasolina também apresentou maior ascensão capilar confirmando novamente a necessidade de atenção para técnicas de remediação para postos de combustíveis.