

2

Revisão Bibliográfica

2.1

Vazamentos e derramamentos

As contaminações ambientais provocadas pela indústria do petróleo, decorrentes de vazamentos que ocorrem desde a fase de exploração até o armazenamento, têm grande impacto no meio ambiente.

O estoque de combustíveis automotivos em postos (de revenda, de abastecimento, sistemas retalhistas, entre outros) é frequentemente realizado em tanques de armazenamento subterrâneos (TAS) e seu eventual vazamento apresenta-se como fonte de contaminação ambiental, afetando a qualidade do solo e da águas subterrâneas (CONAMA Nº 273, 2000).

De acordo com a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, dos acidentes que ocorreram em 2001 nos postos de serviço no estado de São Paulo e notificados em 2000, 14% foram nas cidades do interior, 22% nos municípios da região metropolitana de São Paulo e 64% no município de São Paulo. Os vazamentos em tanques de armazenamento subterrâneo foram os responsáveis por 42% desses registros e a gasolina o combustível mais encontrado.

O transporte dos hidrocarbonetos também tem uma contribuição para esta contaminação, devido aos acidentes com caminhões e rupturas ou vazamentos de dutos (Figura 2.1).



Figura 2.1: Figura esquemática de derramamentos devido a acidentes com caminhão (Carrillo, 2000).

A contaminação da água subterrânea por contaminantes orgânicos como os solventes industriais e os hidrocarbonetos líquidos derivados de petróleo (gasolina, óleo diesel, etc.) é a mais frequentemente detectada (Mackay e Cherry, 1989).

Além dos danos ao meio ambiente, a presença de hidrocarbonetos no subsolo merece atenção, em particular, quando acontece em zonas urbanas, porque constitui um risco para a população. Os vazamentos com combustíveis podem resultar em incêndios em garagens subterrâneas, em sistemas de esgoto, de água pluvial, de telefonia e ainda incômodos em virtude do forte odor de combustível no interior de residências e estabelecimentos próximos ao local de ocorrência (Corapcioglu *et al.*, 1987).

Outra preocupação é a contaminação de aquíferos que são usados como fonte de abastecimento de água para consumo humano. A gasolina, por ser pouco solúvel em água, quando derramada, inicialmente estará presente no subsolo como líquido de fase não aquosa (LNAPL). Em contato com a água no solo, os constituintes aromáticos, dentre os de maior interesse os denominados BTEX, se dissolverão parcialmente sendo os primeiros contaminantes a atingir o lençol freático. O benzeno, como citado anteriormente, foi considerado cancerígeno pelo Instituto Nacional do Câncer (Burmester e Harris, 1982 *apud*

Corapcioglu *et al.*, 1987). Além deste, o xileno e o tolueno foram designados perigosos pelo Ato de conservação e recuperação de recursos de 1976 (Corapcioglu *et al.*, 1987)

Portanto, os derramamentos e vazamentos de combustíveis no solo têm sido de grande preocupação e objeto de estudo em todo o mundo. As principais fontes de vazamentos em postos de combustíveis são apresentadas a seguir:

Bombas de abastecimento:

São freqüentes os vazamentos de combustíveis nas bombas de abastecimento, seja a partir das conexões e tubulações que integram o sistema de bombeamento e abastecimento dos produtos ou no momento de reparo destas unidades. A presença de produto impregnado no solo ou na areia existente na base das unidades de abastecimento é um forte indício de vazamentos anteriores ou em curso (Figura 2.2), seja pela falta de estanqueidade nas conexões ou pelo derramamento de produto durante as operações de reparos nas tubulações ou nas partes mecânicas dos equipamentos. Em muitos casos, é possível observar o gotejamento ou até mesmo o jorro do combustível.

Um bom indicativo da existência de vazamentos nas unidades de abastecimento é a presença de sinais de desgastes na pintura externa, provocados pela ação do contato direto do produto.



Figura 2.2-Vazamentos de gasolina na bomba de abastecimento (CETESB, 2003).

Esses vazamentos, ainda que em pequenas proporções, normalmente geram grandes contaminações do subsolo, por longos períodos de tempo,

motivo pelo qual se recomenda a utilização de câmaras de contenção, confeccionadas em material impermeável, sob as unidades de abastecimento, as quais impedem o contato direto do produto vazado com o solo e indicam qualquer fluxo, através de sensores instalados em seu interior.

Tanques de armazenamento subterrâneos:

A existência de tanques desativados em postos de combustíveis pode ser um forte indício da existência de passivo ambiental, uma vez que estes, normalmente, são retirados de atividade por apresentarem falta de estanqueidade. Ainda que não tenham sido desativados por problemas de vazamentos, esses tanques estarão mais sujeitos aos efeitos da corrosão, devido à grande área de contato com o oxigênio em seu interior (Figura 2.3). Os principais fatores que influenciam o processo de corrosão estão relacionados com o pH, a umidade e a salinidade do solo onde os tanques estão enterrados. Estatísticas norte-americanas recentes indicam que 91% dos tanques subterrâneos sofrem corrosão a partir do seu exterior, enquanto que, apenas 9% deles sofrem corrosão a partir da parte interna (CETESB, 2003).

Assim, por uma questão de segurança, recomenda-se que esses tanques sejam removidos, evitando-se a formação de ambientes confinados contendo gases inflamáveis, e também, para possibilitar a investigação de prováveis contaminações do solo, ou ainda, evitar a sua reutilização.



Figura 2.3-Detalhe de corrosão em tanque metálico (CETESB, 2003).

Atualmente, existem tanques de parede dupla, também conhecidos como tanques jaquetados, os quais representam um grande avanço no controle de

vazamentos. Esses tanques são construídos com duas paredes e com um sensor especial, instalado no espaço intersticial com pressão negativa, o qual será acionado pela alteração da pressão interna, provocada pela entrada de ar ou da água do lençol freático por falta de estanqueidade da parede externa ou pela entrada do produto por falta de estanqueidade da parede interna.

2.2

Fluxo e Distribuição de NAPLs no Solo

Os NAPLs ou fases líquidas não aquosas englobam os solventes líquidos ou os hidrocarbonetos líquidos derivados de petróleo, que são imiscíveis quando em contato com a água e/ou com o ar. Estes se dividem em líquidos menos densos do que a água, chamados de LNAPLs (gasolina, óleo diesel, etc.) e líquidos mais densos do que a água, denominados DNAPLs (solventes clorados: 1,1,1 tricloroetano, tricloroetileno (TCE), cloro fenóis, tetracloroetileno (PCE), entre outros).

A infiltração de NAPLs no subsolo, como consequência de acidentes (vazamentos e derramamentos) com caminhões, dutos, tanques de armazenamento, etc., constitui um grave problema ambiental. Apesar de serem considerados imiscíveis com a água, os NAPLs eventualmente apresentam constituintes com solubilidades que podem exceder aos padrões de qualidade da água, contribuir para contaminação dos aquíferos e, conseqüentemente, tornar inapropriada a água coletada em poços para abastecimento.

Com a presença destes contaminantes no solo, pode ocorrer fluxo bifásico na zona saturada do solo (fases água e NAPL) ou fluxo trifásico na zona não saturada (fases água, NAPL e ar). Entre os fatores que afetam o fluxo de dois fluidos imiscíveis em um meio poroso, podem-se mencionar as forças capilares, viscosas e gravitacionais; propriedades dos fluidos (massa específica, viscosidade dinâmica, tensão interfacial); propriedades químicas e físicas das superfícies (rugosidade, molhabilidade, se são ou não surfactantes) e morfologia do espaço poroso (Sahimi, 1994, Charbeneau, 2000, Simmons *et al.*, 2003), bem como, volume de NAPL derramado, área de infiltração, duração do vazamento, condições de fluxo no subsolo, entre outros (Feenstra e Cherry, 1988).

Durante o transporte multifásico, a distribuição do fluxo através do solo é influenciada pelas heterogeneidades do meio poroso. Ainda, os constituintes do NAPL podem se particionar para o solo (adsorção), para a água (passando a ser transportados como um soluto), ou para o ar presente no meio poroso, sendo

transportados pela fase gasosa. Tipicamente, um constituinte tem a tendência para todas as partições. Ambos, o NAPL e os seus constituintes, também podem ter a capacidade para biodegradação. Os diversos componentes químicos, com propriedades diferentes, poderão sofrer advecção, dispersão, sorção, degradação química e/ou biológica, volatilização e dissolução.

Se um NAPL for derramado na superfície do solo em quantidade suficiente, este vai se mover pela zona vadosa sob o efeito da gravidade até o lençol freático. Ainda, eventualmente vai ocorrer o espraiamento lateral e difusão desta fase em função do gradiente de pressão capilar.

Segundo Schwille (1981,1984), o avanço da frente de saturação do NAPL na zona vadosa vai ocorrer enquanto a saturação dessa fase no meio for maior do que a residual. Caso contrário, o fluxo do contaminante vai cessar e a fase ficará imóvel sob a forma de glóbulos isolados nos poros. Isto pode acontecer em função das forças capilares ou da adsorção de constituintes no solo. A saturação residual é um importante parâmetro para a remediação de água subterrânea e é usualmente maior na zona saturada do que na zona vadosa (Borden e Kao, 1992 *apud* Bicalho, 1997). Segundo Mercer e Cohen (1990), na zona vadosa, a saturação residual está entre 0,10 e 0,20, enquanto na zona saturada, varia entre 0,15 e 0,50.

A compreensão dos mecanismos que controlam o fluxo multifásico e a distribuição de fases dos contaminantes é fundamental para se poder prever o avanço de uma contaminação no solo e ter êxito nos esforços de remediação, uma vez que ocorra um vazamento ou derramamento de NAPL (Huling e Weaver, 1991).

2.2.1

Fluxo de DNAPLs

As fases líquidas não aquosas mais densas do que a água (DNAPLs) englobam uma grande variedade de produtos industriais e a presença destes no meio ambiente está relacionada com atividades de limpeza de equipamentos que utilizam graxa e onde solventes clorados são empregados, indústria química, entre outros. Ainda, estão presentes em indústrias de pesticida, tratamento de madeira e vazamentos de óleo de transformadores. Quando se trata de contaminação da água subterrânea por DNAPLs, geralmente, a remediação se mostra mais desafiadora do que quando se trata de LNAPLs por três razões: os primeiros não se biodegradam facilmente e persistem mais tempo

no subsolo; maior densidade faz com que a região contaminada seja mais profunda e as suas propriedades físicas permitem o fluxo através de pequenas fraturas, fazendo com que a contaminação atinja maiores distâncias (Bedient *et al.*, 1994).

Ao se derramar uma quantidade suficientemente elevada de DNAPL na superfície, primeiro, vai ocorrer a infiltração através da zona vadosa e eventualmente atingir a região saturada. Como o LNAPL, o contaminante mais denso do que a água continua se movendo enquanto a fase esteja com uma saturação maior do que a residual ou até encontrar uma barreira impermeável. Uma vez acumulado nestas heterogeneidades geológicas, que podem ser camadas de solo com baixíssima permeabilidade ou rocha, o DNAPL eventualmente continua avançando em função da inclinação desta camada. Os DNAPLs infiltram no meio poroso, deixando uma contaminação residual na zona vadosa e se dissolvendo na água presente no solo (Charbeneau, 2000, Schmidt *et al.*, 2002, Bedient *et al.*, 1994).

O DNAPL, ao atingir o lençol freático, se acumula e forma uma lente em cima do nível freático até atingir uma pressão capaz de deslocar a água e continuar infiltrando na zona saturada em direção à base do aquífero. No entanto, se esta base for um meio fraturado, o DNAPL se infiltra na rede de fraturas e pode ficar retido com uma saturação residual ou em fraturas sem interconexões, como se observa na Figura 2.4. Os constituintes químicos se dissolverão na água presente nas fraturas e no meio poroso, podendo ser transportados por advecção, difusão, etc.

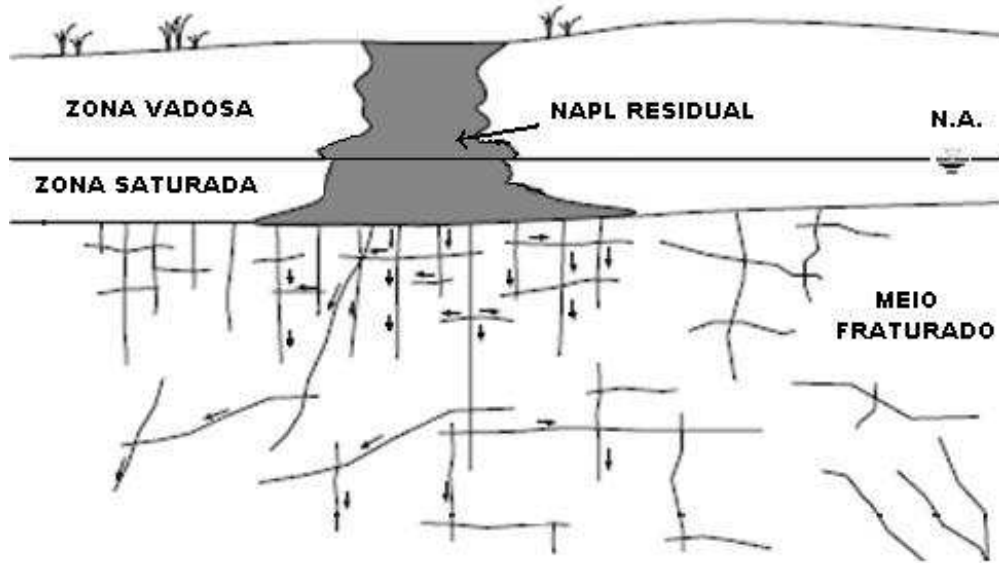


Figura 2.4 - Modelo conceitual do comportamento do DNAPL no meio poroso (adaptado de Newel *et al.*, 1995).

2.2.2 Fluxo de LNAPLs

O movimento de LNAPLs no subsolo é controlado por diversos processos como ilustrado no simplificado cenário da Figura 2.5 e explicado a seguir.

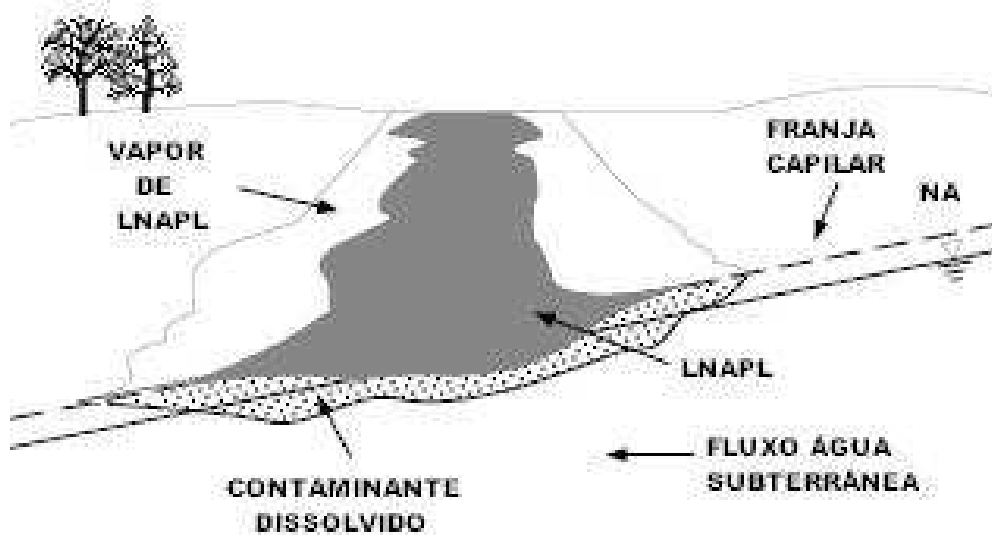


Figura 2.5- Modelo conceitual do comportamento do LNAPL no meio poroso (adaptado de Mercer and Cohen, 1990).

Uma vez na superfície do solo, o LNAPL vai infiltrar-se na zona não saturada devido às forças capilares e da gravidade. Se um volume pequeno de contaminante for derramado, eventualmente não alcança o lençol freático, podendo ficar retido nos poros ou nas fraturas do meio. Com a infiltração da água da chuva, a percolação do NAPL pode ser acelerada ou mobilizar a fase, que eventualmente ficou retida na zona vadosa, ou ainda, dissolver os constituintes orgânicos solúveis e transportá-los para o lençol freático formando uma pluma de contaminantes dissolvidos (Mendoza e McAlary, 1990 *apud* Bedient *et al.*, 1994). Esse contaminante retido constitui uma fonte de contaminação prolongada da água subterrânea, uma vez que lentamente vai sendo dissolvido pela água que se infiltra na superfície do solo. Portanto, é extremamente importante o entendimento do comportamento dos NAPLs na zona não saturada.

Durante a infiltração até o lençol freático, pode ocorrer o desvio ou retenção de todo ou parte do fluxo pelas heterogeneidades geológicas, volatilização, solubilização da fase na água presente no solo, assim como a retenção do contaminante por forças capilares. Deste modo, o LNAPL pode existir na região não saturada como uma fase contínua, livre, retida ou gasosa. Embora, geralmente em menor quantidade, a migração da fase gasosa também pode espalhar a contaminação (Mendoza e McAlary, 1989 *apud* Bedient *et al.*, 1994). A partição dos constituintes, para o solo, água, ar e NAPL, exerce uma grande influência no seu destino no meio ambiente.

Ao atingir o lençol freático, o LNAPL, por ser um fluido não molhante e menos denso do que a água, fica suspenso sobre o nível d'água (Weaver *et al.*, 1994, Newell *et al.*, 1995) podendo se mover lateralmente como uma fase livre contínua sob forças capilares e da gravidade. A migração lateral é controlada pela distribuição de carga de LNAPL acumulado sobre a franja capilar e, em geral, espera-se que seja maior na direção do fluxo da água subterrânea (Weaver *et al.*, 1994, Newell *et al.*, 1995, Fetter, 1993). Um acúmulo relativamente grande de NAPL sobre o lençol freático pode ter como consequência, a compressão ou colapso da franja capilar e, potencialmente, diminuição do nível d'água subterrâneo (Newell *et al.*, 1995).

A variação sazonal do nível freático também ocorre e ao baixar faz com que a fase móvel se desloque junto. À medida que o nível baixa, o NAPL se move deixando uma fase residual. Então, quando o nível freático volta a se elevar, o LNAPL acompanha, mas parte fica retida na zona saturada com

saturação residual, representando uma fonte de contaminação nessa região (Fetter, 1993).

2.3

Conceitos de Fluxo Multifásico

O comportamento do fluxo de um único fluido no meio poroso é muito distinto do fluxo simultâneo de dois ou mais fluidos. Portanto, a existência de diferentes fluidos (água, NAPL e ar) requer a abordagem de alguns conceitos básicos para uma melhor compreensão quando se trata de fluxo multifásico.

A previsão do movimento de NAPLs no solo requer modelos matemáticos que descrevem o fluxo de fases imiscíveis no meio poroso. Estes modelos devem considerar um fluxo multifásico e, para isso, é fundamental o entendimento de conceitos como: pressão capilar, curva característica, tensões superficial e interfacial, molhabilidade, saturação residual, permeabilidade relativa entre outras, que serão apresentadas nos itens a seguir.

2.3.1

Tensões superficial e interfacial

Quando se lida com sistemas multifásicos, é necessário considerar o efeito das forças que atuam na interface formada pelo contato de dois fluidos imiscíveis. A interface é definida como o contorno entre duas fases não miscíveis como, por exemplo: líquido-gás; líquido-líquido; líquido-sólido e gás-sólido .

No caso do contato de um fluido com o seu vapor saturante, a tensão na interface entre estes fluidos é denominada tensão superficial. Esta tensão é a energia potencial armazenada na superfície de um líquido quando este está se espalhando e pode ser descrita como o trabalho realizado por unidade de área para criar uma interface em contato com o ar. Também, pode ser pensada como uma força por unidade de comprimento ao longo do contato molhante entre o líquido e o sólido ao qual está aderido.

De forma geral, altos valores de tensão superficial resultam em maior pressão capilar fazendo com que os fluidos requeiram uma maior força para se espalharem, resultando eventualmente em uma saturação residual mais elevada.

A tensão superficial é uma característica do fluido a uma temperatura determinada, enquanto que a tensão interfacial depende também da outra fase com a qual o fluido está em contato. Se uma das fases é um gás, a interface é

chamada de superfície e a tensão é superficial, embora não haja diferença fundamental entre superfície e interface (Shaw, 1998 *apud* Borges, 2002).

A tensão interfacial é definida como a energia potencial associada às áreas de contato ou interfaces do tipo líquido-líquido ou líquido-sólido.

A formação da interface entre duas fases e o fenômeno da tensão interfacial são explicados pelas forças de curto alcance entre moléculas (Shaw, 1998 *apud* Borges, 2002). Segundo o autor, as moléculas no interior de um líquido estão, em média, sujeitas às forças de atração iguais em todas as direções.

No caso do contato ar - água, as moléculas que se encontram na interface ficam submetidas a forças de atração não equilibradas em decorrência das forças de atração do ar serem menores do que as forças de atração na água, resultando em uma força direcionada para o interior do líquido, como apresentado na Figura 2.6.

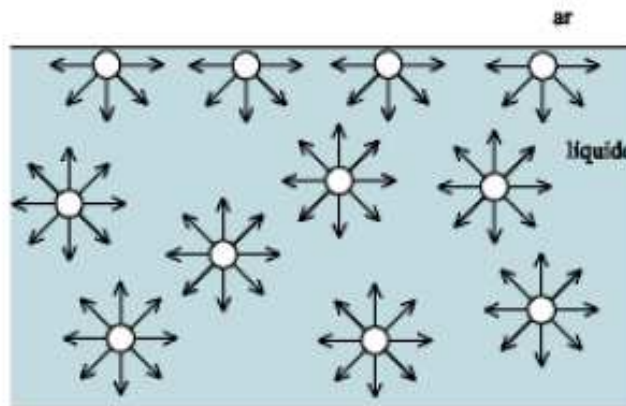


Figura 2.6- Forças de atração entre moléculas no interior e na superfície de um líquido (Shaw, 1998 *apud* Borges, 2002).

Como consequência das forças entre as moléculas estarem em desequilíbrio, forma-se uma membrana contráctil na interface. Quando a superfície de contato aumenta, se efetua um trabalho para manter uma superfície unitária na água, a mesma que possui uma quantidade determinada de moléculas por unidade de superfície. Isto é realizado, passando as moléculas do interior da massa de água à superfície. Este trabalho é freqüentemente referido como a energia de superfície livre do líquido, sendo a tensão interfacial uma força por unidade de comprimento requerida para formar uma nova superfície.

A equação de Young-Dupré (Equação 2.1) relaciona os valores de tensão interfacial envolvidos em um sistema formado por uma fase sólida e dois fluidos através do ângulo de contato, como representado na Figura 2.7.

$$\sigma_{nw} \cos \theta = \sigma_{ns} - \sigma_{ws} \quad (2.1)$$

onde,

σ_{nw} = tensão interfacial;

θ = ângulo de contato;

s, w, n = subscritos que denotam as fases sólidas, molhante e não molhante, respectivamente.

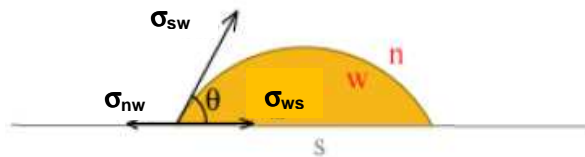


Figura 2.7- Tensões interfacial entre dois fluidos e uma superfície.

A magnitude da tensão interfacial entre líquidos é sempre menor do que a maior tensão superficial do líquido puro. De forma geral, pode-se dizer que grandes tensões superficiais resultam em maior pressão capilar, o que pode produzir grandes valores de saturação residual (Carrillo, 2000).

A tensão interfacial está diretamente relacionada com a pressão capilar através da interface entre fluidos imiscíveis e é um fator que controla a molhabilidade em um sistema com mais de uma fase (Carrillo, 2000). Curvas que relacionam a tensão interfacial pressão capilar e molhabilidade foram apresentadas por Mercer e Cohen (1990).

Valores de tensão superficial e interfacial para diversos fluidos podem ser encontrados na literatura como nos trabalhos de Shaw (1998), Grubb (1998) e D. Little (1981).

2.3.2 Molhabilidade

Quando tratamos de sistemas que envolvem a presença de fluidos imiscíveis, é necessário considerar não só a interface entre um gás e um líquido, mas também as forças que estão atuando na interface de duas fases líquidas

imiscíveis, e entre os líquidos e a superfície sólida. A combinação de todas estas forças determina tanto a molhabilidade como a pressão capilar do meio poroso.

A tensão de adesão, a qual é função da tensão interfacial, determina qual fluido molhará de forma preferencial à superfície sólida, conforme mostrado anteriormente na Figura 2.7, onde, por exemplo, dois líquidos, NAPL e água, estão em contato com uma superfície sólida. Por convenção o ângulo de contato, θ , é medido através da fase líquida mais densa, e pode variar entre 0 e 180°. Baseado na convenção anterior a tensão de adesão é definida como:

$$A_t = \sigma_{ns} - \sigma_{ws} = \sigma_{nw} \cos \theta_{nw} \quad (2.2)$$

onde A_t é a tensão de adesão, σ_{ns} a tensão interfacial entre o sólido e a fase menos densa (NAPL), σ_{ws} é a tensão interfacial entre o sólido e a fase mais densa (água), e σ_{nw} é a tensão interfacial entre os fluidos.

Uma tensão de adesão positiva indica que a fase mais densa molhará de forma preferencial à superfície sólida. Uma tensão de adesão zero indica que ambas as fases possuem igual afinidade pela superfície sólida. Portanto, a magnitude da tensão de adesão determina a capacidade que a fase molhante tem de se espalhar sobre uma superfície sólida. No caso de o valor da tensão de adesão ser elevada ou o ângulo de contato pequeno, a fase mais densa irá se espalhar tendendo a cobrir a superfície. Por outro lado, se o ângulo de contato é elevado, uma fonte de energia externa será necessária para que a fase mais densa se espalhe sobre a superfície sólida.

Assim, pode-se dizer que a tendência de um fluido deslocar um outro numa superfície sólida, é determinada pela molhabilidade relativa dos fluidos para com a superfície sólida. Na Figura 2.8, são apresentadas algumas situações de molhagem considerando-se a água, o ar e dois gases quaisquer em contato com um dado sólido.

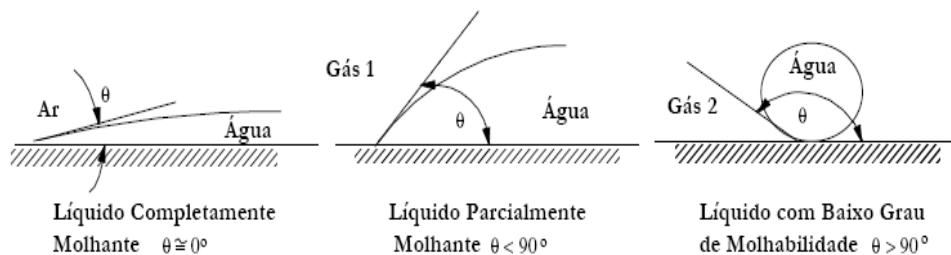


Figura 2.8- Algumas situações de molhagem (Carrillo, 2000).

Diversos fatores influenciam a molhabilidade do meio poroso, incluindo a mineralogia do meio, composição química dos fluidos, presença de matéria orgânica e história de saturação do meio poroso (Carrillo, 2000).

A aplicação do conceito de molhabilidade para o transporte de NAPLs em situações específicas requer informações detalhadas quanto as propriedades físicas de cada fluido no sistema, assim como, as do solo e do aquífero. No entanto, as seguintes generalizações podem ser feitas (Bedient *et al.*, 1994):

- A água é quase sempre o fluido molhante na presença de ar e NAPLs no subsolo.
- O NAPL pode ser considerado um fluido molhante na presença de ar, mas se comporta como um fluido não molhante quando na presença de água no sistema.

2.3.3

Pressão capilar

Os mecanismos de fluxo e transporte na zona não saturada são muito mais complexos do que na zona saturada. Isto se deve ao efeito das forças capilares e das características não lineares do solo. Para a solução da equação de fluxo é necessário conhecer as relações de pressão capilar com a permeabilidade, $k(\psi)$, e com o teor de umidade, $\theta(\psi)$, esta última denominada curva característica.

Quando o meio poroso encontra-se não saturado, parte do espaço dos poros está preenchida com água e parte com ar, e a porosidade total, η , é definida como a soma das umidades volumétricas (Equação 2.3).

$$\eta = \theta_w + \theta_a \quad (2.3)$$

A umidade volumétrica, θ , é definida como a razão entre o volume do fluido e o volume total de uma amostra do meio poroso. O volume de líquido presente nos poros também pode ser expresso como saturação, S , através da relação entre umidade volumétrica e porosidade, como apresentado na Equação 2.4.

$$\theta = \eta \cdot S \quad (2.4)$$

O solo possui poros e canais que podem ser comparados a tubos capilares, podendo estar interconectados ou não. Esses canais de diâmetro muito pequeno fazem com que ocorra o fenômeno de ascensão capilar, causando, por exemplo, a elevação da água acima do nível freático. Isto pode ser demonstrado ao se colocar um tubo de raio muito pequeno em contato com a superfície livre da água, que vai subir até atingir um equilíbrio. A ascensão da água é resultante do contato vidro-água-ar e da tensão interfacial da água. Como apresentado na Figura 2.9, a superfície da água no tubo capilar é curva e intercepta as paredes do tubo com um ângulo que depende das propriedades do material do capilar. A altura de ascensão capilar pode ser determinada igualando-se o peso da água no tubo com a resultante da tensão superficial que a mantém nesta posição superior ao nível d'água livre.

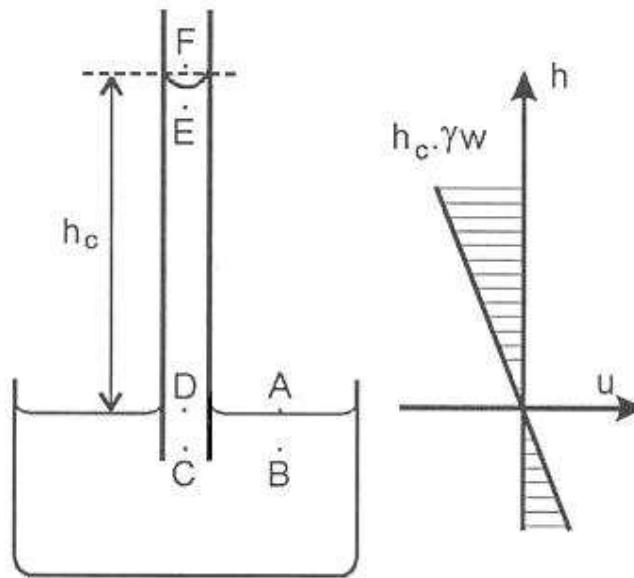


Figura 2.9- Altura de ascensão e pressão da água em um tubo capilar (Pinto, 2002).

O peso de água num tubo com raio r e altura de ascensão capilar h_c é:

$$P = \pi \cdot r^2 \cdot h_c \cdot \gamma_w \quad (2.5)$$

Considerando a tensão superficial, σ , atuando em toda a superfície de contato água-tubo; a força resultante é igual a:

$$F = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \sigma \quad (2.6)$$

Igualando-se as expressões, tem-se:

$$h_c = \frac{2 \cdot \sigma}{r \cdot \gamma_w} \quad (2.7)$$

A altura da ascensão capilar é, portanto, inversamente proporcional ao raio do tubo.

Com o auxílio da Figura 2.9, pode-se analisar as pressões na água ao longo de um tubo capilar. No ponto A, a pressão atuante é a atmosférica. Nos pontos B e C, a pressão é acrescida do peso da coluna de água acima. No ponto D, a pressão é igual a do ponto A, ou seja, igual à atmosférica. Logo, no ponto E, a pressão também é a atmosférica menos a altura deste ponto em relação a superfície da água vezes o peso específico da água. Já no ponto F, o ar está sob pressão atmosférica e a diferença de pressão entre este e o ponto E, abaixo do menisco capilar, é suportada pela tensão superficial da água, denominada de pressão capilar, P_c . A interface que separa a água e o ar atua como uma membrana sob tensão e a curvatura mostra que a tensão no ar é maior do que a na água.

Assumindo-se que a pressão capilar é positiva, uma vez que a pressão atmosférica é tomada como referência, esta é definida como a diferença entre a pressão do ar e a pressão da água.

$$P_c = P_{ar} - P_w \quad (2.8)$$

Ainda, a pressão capilar está relacionada com a tensão interfacial, ângulo de contato e tamanho do poro (Bear, 1972), através da Equação de Young-Laplace:

$$P_{ar} - P_w = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \frac{2 \cdot \sigma}{r_c} \quad (2.9)$$

onde, r_1 e r_2 são os raios de curvatura da interface tomada ao longo de perpendiculares entre a superfície através da normal à interface, e r_c é o raio de curvatura médio. O teorema de Euler mostra que r_c é invariante para a superfície, portanto, este valor não depende da superfície que r_1 e r_2 são tomados.

$$P_c = \frac{2 \cdot \sigma}{r_c} \cos \theta \quad (2.10)$$

Na presença de dois fluidos, o raio de curvatura da interface depende da dimensão do poro e da quantidade de cada fluido presente, ou seja, depende do grau de saturação de cada fluido. A relação entre pressão capilar e umidade volumétrica ou saturação é conhecida como curva característica e será discutida no próximo item.

2.3.4 Curva característica

Como foi anteriormente mencionado, o fluxo em meios não saturados é mais complexo do que quando saturado, pois, entre outros fatores, a umidade volumétrica e a permeabilidade são funções da pressão capilar. Frequentemente, a pressão capilar é apresentada como função da umidade volumétrica, embora alguns autores prefiram adotar saturação. Esta relação conhecida como a curva característica do solo também é referida como a curva de retenção de umidade do solo, que é uma propriedade dos solos não saturados, tem sido observada experimentalmente que difere para cada tipo de solo (Figura 2.11).

A curva de umidade volumétrica em função da pressão capilar pode ser obtida tanto por meio de ensaios de campo, com a utilização de tensiômetros, ou em laboratório, realizando ensaios em amostras indeformadas com o método do papel filtro, placa de pressão, etc.

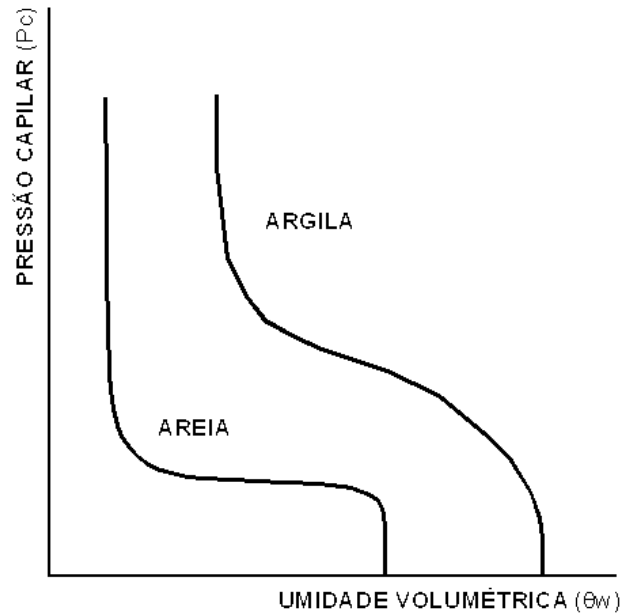


Figura 2.10- Curvas característica típicas para areia e argila (adaptado de Charbeneau, 2000).

Sabe-se que esta propriedade tem um caráter histerético, sendo que para um dado valor de P_c existirão dois valores de saturação, com o maior valor correspondendo ao processo de drenagem e o menor ao processo de molhagem. Durante o processo de drenagem os poros maiores drenam mais rapidamente enquanto os poros menores oferecem maior resistência. Esta retenção capilar é uma das razões que pode explicar o porquê da pressão capilar ser maior para o mesmo grau de saturação no processo de drenagem (Mercer & Cohen, 1990). Outro fato é a presença de ar no meio poroso durante o processo de molhagem, que inevitavelmente fica retido e conseqüentemente a umidade volumétrica, θ_w , é menor do que a porosidade para $P_c=0$ (Charbeneau, 2000).

O comportamento histerético é função, dentre estes fatores, das características da fase não molhante, diferentes ângulos de contato no avanço ou recuo do menisco, história de saturação, etc. (Hillel, 1980; Juca, 1990; Carrillo, 1993, Fetter, 1993 e Charbeneau, 2000). A influência da história de saturação sobre a histerese é apresentada na Figura 2.11.

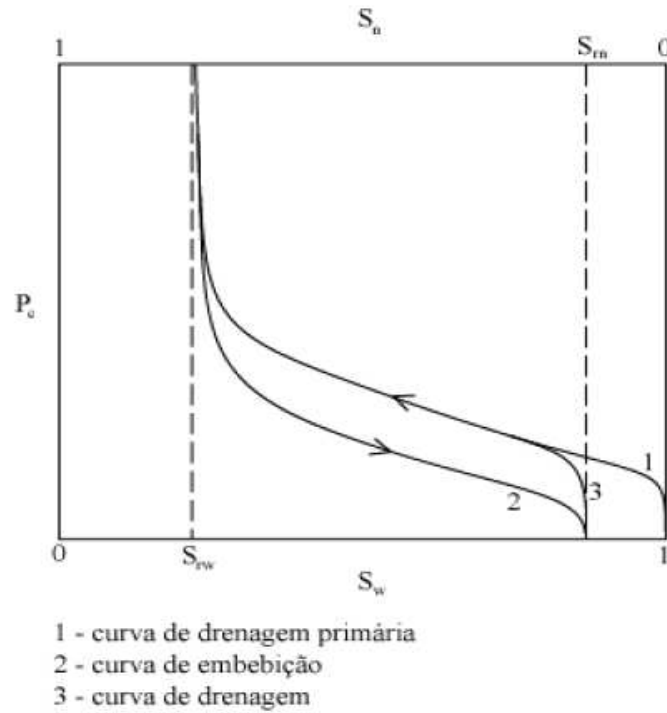


Figura 2.11- Variação da pressão capilar em função do grau de saturação (adaptado de Fetter, 1993).

A Figura 2.11 apresenta uma curva característica típica onde o meio poroso, cujo fluido molhante é a água, está inicialmente saturado com este ($S_w = 100\%$) e é progressivamente deslocado pelo fluido não molhante, o ar, reduzindo a saturação de água no processo de drenagem (curva 1). Ao atingir uma determinada pressão, o sistema começa a drenar, e este valor é conhecido como a pressão de entrada de ar, ψ_b , ou altura de entrada de ar h_{ce} .

Com o aumento da pressão capilar a saturação reduz até que o incremento desta pressão não resulte em drenagem de água, atingindo assim, a saturação residual do fluido molhante, S_{rw} . No entanto, se a água for introduzida no meio poroso, a pressão capilar diminui com o aumento da saturação do fluido molhante. Esse aumento ocorre com o deslocamento do fluido não-molhante e a curva de molhagem assume uma nova trajetória como consequência da histerese anteriormente explicada (Figura 2.11 - curva 2). Quando a pressão capilar chega à zero ao longo desta curva, certa quantidade do fluido não molhante, ar, permanece no meio poroso. O grau de saturação do ar correspondente a este volume é chamado grau de saturação residual do fluido não molhante, S_{maw} (Fetter, 1993). Define-se a saturação residual de uma fase

como a saturação na qual ela se torna descontínua (Leverett, 1941, Sahimi, 1994, Weaver, 1994, Charbeneau, 2000 entre outros).

Algumas expressões empíricas foram desenvolvidas para relacionar a umidade volumétrica com a pressão capilar, porém aqui serão apresentadas as mais empregadas (Brooks e Corey, 1964, van Genuchten, 1980)

O modelo de Brooks e Corey relaciona a saturação reduzida ou efetiva, Θ , com a pressão capilar, ψ , através da seguinte expressão matemática:

$$\Theta = 1 \quad \text{para } \psi \leq \psi_b \quad ; \quad \Theta = \left(\frac{\psi_b}{\psi} \right)^\lambda \quad \text{para } \psi > \psi_b \quad (2.11)$$

Onde a saturação reduzida é definida como:

$$\Theta = \frac{\theta_w - \theta_{rw}}{\eta - \theta_{rw}} = \frac{S_w - S_{rw}}{1 - S_{rw}} \quad (2.12)$$

Os parâmetros θ_{rw} e S_{rw} são umidade volumétrica residual e saturação residual de água, respectivamente. O parâmetro ψ_b é a pressão de entrada de ar e λ é chamado de índice de distribuição dos tamanhos dos poros. A interpretação física da pressão de entrada de ar é a altura de ascensão capilar acima do nível d'água e dá uma medida do tamanho dos maiores poros, que são aqueles que primeiro drenam quando se aplica uma sucção. Este parâmetro é menor para areia do que para argila em função dos maiores poros em solos arenosos e devido aos maiores poros drenarem antes do que os menores para reduzidas sucções.

O parâmetro λ caracteriza a faixa de tamanhos de poros dentro do solo, com elevados valores correspondendo a uma estreita faixa de tamanhos de poros e pequenos valores correspondendo a uma ampla faixa de dimensões de poros. Um solo com um alto valor de λ teria muitos poros com dimensão dentro de uma faixa estreita e estes drenariam com uma pequena alteração na sucção. Este tipo de solo seria uma areia. No entanto, um solo caracterizado por um pequeno valor de λ não sofreria alteração significativa na saturação mesmo com elevada sucção (Charbeneau, 2000).

Os parâmetros θ_{rw} e S_{rw} representam o conteúdo de água que não pode ser removido mesmo aplicando-se uma elevada sucção. Essa umidade

corresponde à água adsorvida sob a forma de filme e a água retida fortemente nos pontos de contatos entre grãos.

Já o modelo sugerido por van Genuchten (1980) se apresenta como:

$$\Theta = \left(\frac{1}{1 + (\alpha\psi)^N} \right)^M \quad (2.13)$$

para $\psi \geq 0$. Os parâmetros no modelo de van Genuchten são α , N e M . Empregando-se o modelo de permeabilidade relativa concebido por Mualem (1976), N e M são relacionados através de $M = 1 - 1/N$ ou $N = 1/(1 - M)$. Este modelo resulta numa curva característica contínua para valores de $\psi > 0$, fazendo com que algumas vezes seja preferível ao modelo de Brooks e Corey para a utilização em modelos numéricos.

As Equações 2.11 e 2.13 são comumente utilizadas em modelos computacionais para representar as características do solo para fluxo na zona não saturada. Para altos valores de sucção, os dois modelos supracitados se tornam idênticos se $\lambda = N - 1$; $\psi_b = 1/\alpha$.

2.3.5 Condutividade hidráulica

A permeabilidade ou condutividade hidráulica é uma constante de proporcionalidade relacionada com a facilidade com que um fluido atravessa uma seção transversal de um meio ao fluxo. Para calcular este parâmetro, k , é necessário empregar a Lei de Darcy (1856), que estabelece que a velocidade de descarga, q , de um fluido através de um meio poroso é linearmente relacionada com o gradiente hidráulico, i , de acordo com a seguinte expressão:

$$q = k \cdot i \cdot A \quad (2.14)$$

onde i é a razão entre a perda de carga Δh ao longo de uma distância L de percolação.

A condutividade hidráulica saturada é determinada para um único fluido percolando no meio poroso. Portanto, o ar ou qualquer outro fluido não pode estar presente nos poros. Normalmente, quando se deseja determinar a permeabilidade saturada do óleo, por exemplo, se determina a da água K_{ws} , para

poder estimar a permeabilidade saturada do fluido de interesse, através da relação entre viscosidades e densidades da água e do outro fluido.

Este parâmetro pode variar em muitas ordens de grandeza em função do tipo de solo, das características da matriz porosa (porosidade, índice de vazios, etc.), do fluido percolante, da temperatura, etc.. Embora muitos estudos tenham sido realizados para determinar a condutividade hidráulica saturada para diferentes solos, não é aconselhável utilizar estes valores publicados ao se trabalhar com modelos de infiltração, em função das variações mencionadas.

Algumas propriedades dos solos podem ser utilizadas para auxiliar na estimativa de K_{ws} , por exemplo: a distribuição do tamanho dos grãos ou curva característica (Messing, 1989). Esta medida é mais acurada quando realizada no campo, pois algumas fraturas, fissuras, etc. que formam a porosidade secundária podem influenciar no valor de condutividade hidráulica, uma vez que amostras ensaiadas em laboratório podem não ser representativas das condições reais de campo.

A permeabilidade pode ser determinada tanto em laboratório como em campo. Permeômetros com carga constante ou variável podem ser utilizados em laboratório para a determinação da condutividade hidráulica saturada, assim como com aplicação de um fluxo constante. Estes equipamentos podem ser de parede flexível ou rígida.

A condutividade hidráulica em sistemas com mais de um fluido é determinada através da permeabilidade saturada, K_{sw} , e da permeabilidade relativa, k_{rw} . Esta última pode ser relacionada com ψ , θ_w , ou saturação S_w e ao multiplicar pela permeabilidade saturada fornece a efetiva K_{ew} . Como o ar normalmente fica retido nos poros durante a infiltração, a condutividade hidráulica é menor do que a condutividade saturada e a relação entre estes parâmetros é dada por:

$$K_{ew} = K_{sw} \times k_{rw} \quad (2.15)$$

Um fator de correção, k_{rw} , menor do que 1 é aplicado nesta equação para a determinação da condutividade hidráulica efetiva.

A permeabilidade efetiva é uma medida relativa da capacidade que o meio poroso possui para conduzir um fluido, quando o meio está preenchido por fluidos imiscíveis. Na definição de permeabilidade efetiva, se considera cada fluido como sendo completamente independente dos outros fluidos que estão

presentes no meio poroso, os mesmos que são considerados imiscíveis, de forma que a lei de Darcy possa ser aplicada. Esta definição implica que o meio poderá ter uma condutividade diferente para cada fluido presente.

A permeabilidade efetiva difere da permeabilidade intrínseca, pois esta última depende unicamente das propriedades da matriz sólida e não das propriedades da fase fluida contida no meio poroso (Bear, 1972).

Já a permeabilidade relativa depende de diversos fatores como: viscosidades, massas específicas e as velocidades de fluxo das fases presentes, a tensão interfacial, o grau de saturação, a história de saturações dos fluidos, a morfologia do espaço poroso e as características de molhabilidade do sistema (Dullien, 1992 e Sahimi, 1994).

Existem muitos exemplos na literatura de procedimentos para estimar a permeabilidade relativa $k_{rw}(\theta_w)$ ou $k_{rw}(S_w)$ por meio de outro parâmetros do solo, incluindo a curva característica (Childs e Collis-George, 1950, Marshal, 1958, Millington e Quirk, 1961 e Mualem, 1976a e 1986 *apud* Charbeneau, 2000). A estimativa é muito mais fácil do que a determinação. Métodos para a estimativa da função de permeabilidade relativa são, geralmente, baseados na distribuição de tamanhos de poro. Autores como Brooks e Corey (1964 e 1966), van Genuchten (1980), Mualem (1976), Burdine (1953), etc., desenvolveram equações para estimar a permeabilidade do meio poroso.

A seguir, se apresenta na Figura 2.12, uma curva de permeabilidade relativa para fluxo de duas fases, molhante e não molhante, indicadas pelo subscrito w e nw respectivamente. Para efeito de exemplificação, a fase molhante será considerada a água e a não molhante o ar.

No início do processo de drenagem, o rápido declínio de k_{rw} indica que os poros maiores drenam primeiro do que os poros menores. Ou seja, acima de S_{rnw} o ar ocupa poros maiores que a água.

Quando a S_w é igual ou menor do que a residual, S_{rw} , a permeabilidade relativa à água é igual a zero. Neste ponto, o fluxo da fase molhante é interrompido e esta fica sob a forma descontínua nos poros. Por outro lado, a permeabilidade da fase não molhante aumenta com decréscimo da saturação de água, pois a saturação do ar aumenta à medida que a água drena do meio poroso. A permeabilidade relativa do ar é nula quando o meio poroso está próximo da saturação com água, ou seja com $S_{rnw} = 1 - S_{rnw}$.

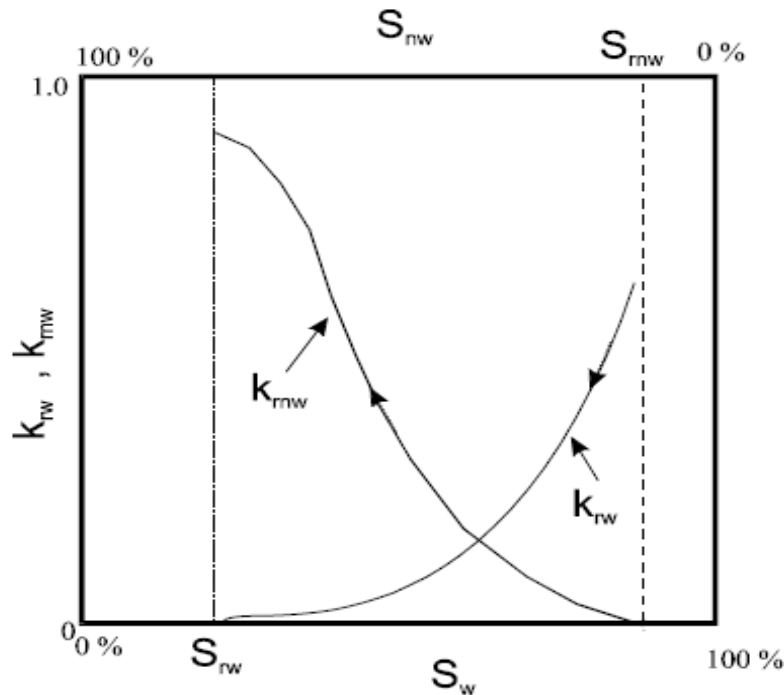


Figura 2.12- Curva típica de permeabilidade relativa. O subscrito w se refere ao fluido molhante e nw, ao fluido não molhante (Bear, 1972)

2.3.6 Saturação residual

A saturação residual de um fluido em um meio poroso é definida como a saturação na qual um aumento na pressão capilar ou sucção não altera o volume do fluido no solo. Também é definida como a saturação para a qual o fluxo do fluido cessa e a fase se encontra sob a forma de gânglios nos poros ou descontínua devido à retenção capilar.

Dois mecanismos estão associados à retenção capilar do NAPL no meio poroso: *snap-off* e *bypassing* (Chatzis *et al.*, 1983, Wilson, 1990, Duijen, 1992, entre outros).

A Figura 2.13 apresenta uma visão esquemática do mecanismo de *snap-off* quando um NAPL está sendo deslocado pela água (fluido molhante) através da seqüência de corpos de poros e gargantas de poros.

As gargantas de poros são os estreitamentos dos canais de fluxo entre um poro e outro, como conseqüência do arranjo e dimensões dos grãos. Quando a razão entre o tamanho dos poros e os canais é grande, se cria uma instabilidade capilar que faz com que parte do NAPL se divida e fique retida no poro sob a

forma de bolhas ou gânglios envolvidos pela fase molhante (Figura 2.13 - a). No entanto, se a razão entre o tamanho dos poros e os canais é pequena (Figura 2.13 - b), a distorção do fluxo de NAPL através das gargantas de poro não é grande suficiente para gerar instabilidade capilar e, conseqüentemente, dar origem ao mecanismo de *snap-off*.

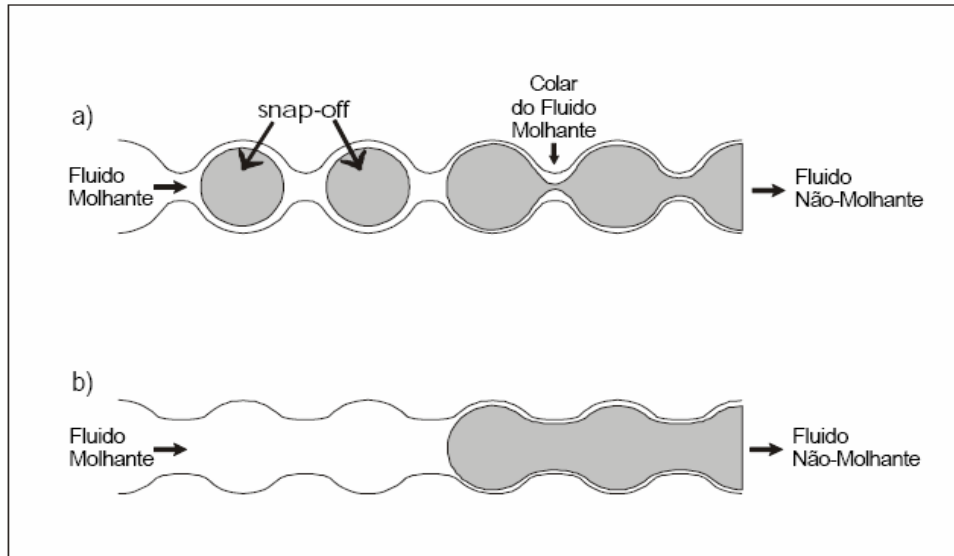


Figura 2.13- Retenção do fluido não molhante pelo processo de *snap-off* (Chatzis *et al.*, 1983 *apud* Ferreira, 2003).

Desta forma, um meio poroso que possua uma razão entre a dimensão do corpo do poro e da garganta do poro grande, terá uma grande formação de NAPL residual, caso contrário, a saturação residual será pequena (Charbeneau, 2000). Este mecanismo predomina em areias mal graduadas e não consolidadas (Borges, 2002).

O mecanismo denominado *bypassing* ocorre quando a fase molhante está se movendo durante a drenagem do NAPL do meio poroso fazendo com que esta fase se divida e permaneça retida nos poros, como mostrado na seqüência de A à D na Figura 2.14. Isto acontece quando o NAPL está sendo deslocado pela água através de dois canais de fluxo. Assim, se o deslocamento em um canal é mais rápido do que no outro e ocorre a separação da fase, o NAPL contido no canal com velocidade de drenagem inferior vai ficar retido enquanto a fase molhante o envolve no poro. Este mecanismo pode resultar em uma fase residual descontínua ou conectada por meio de poros que drenam lentamente.

Em geral, o volume de NAPL retido no meio poroso em decorrência do mecanismo *snap-off* é menor do que o devido ao *bypassing* (Chatzis, 1983).

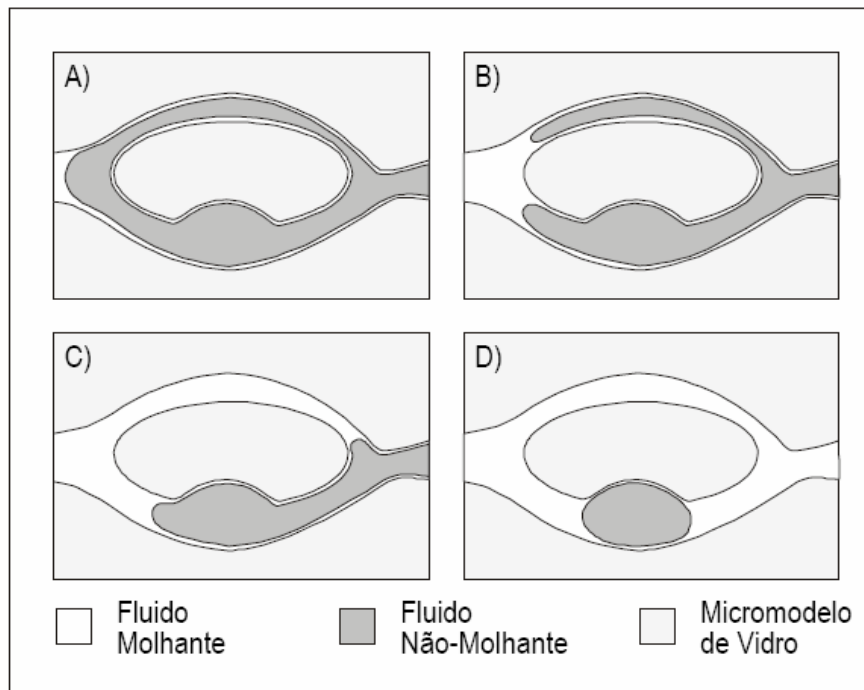


Figura 2.14- Retenção do fluido não molhante pelo processo de *bypassing* (Chatzis *et al.*, 1983 *apud* Ferreira, 2003).

No estado de saturação residual, a fase não molhante torna-se descontínua, sendo imobilizada pelas forças capilares. O estado residual dos fluidos molhantes é conceitualmente diferente dos não molhantes, pois neste estado, os primeiros permanecem contínuos no interior do meio poroso (Mercer & Cohen, 1990).

A saturação residual tende a aumentar com a redução do tamanho médio dos grãos de solo. Isto acontece para algumas condições de molhabilidade. Em meios em que a água não é o fluido molhante principal, a configuração da fase residual depende da composição química da água, da mineralogia do solo, teor de matéria orgânica, rugosidade dos grãos e da idade do contaminante. Em meios com molhabilidade fracionária, o NAPL residual pode estar retido sob a forma de gânglios e bolhas ou como filmes cobrindo a superfície dos grãos (Bradford *et al.*, 1999 *apud* Borges, 2002). Valores típicos de saturação residual de hidrocarbonetos na zona vadosa variam entre 0,10 e 0,20 e para região saturada entre 0,15 e 0,50 (Mercer e Cohen 1990).

A presença de contaminantes em estado residual no interior do solo representa um sério problema, pois pode constituir uma fonte contínua e duradoura de contaminação (Schwile, 1965, 1984, van Dam, 1967, Mercer e Cohen, 1990).

2.4

Partição de Solutos

Os solutos são substâncias químicas dissolvidas em uma solução. Diferentes soluções podem coexistir em um meio poroso, como água, ar e fases imiscíveis (óleo, gasolina, etc.), cada uma constituindo uma fase separada.

Quando se deseja investigar o fluxo e o transporte de contaminantes em meios porosos não saturados ou saturados, inevitavelmente, tem-se que lidar com sistemas multifásicos consistindo de água, ar e solo. Além disso, em alguns casos, como por exemplo, derramamentos de hidrocarbonetos derivados de petróleo, existe mais uma fase, que é líquida e imiscível com a água.

2.4.1

Misturas de fluidos

O desenvolvimento de modelos quantitativos para estimar o impacto de derramamentos ou vazamentos de gasolina, óleo combustível, solventes clorados e outros líquidos orgânicos, requer a compreensão de suas características físico-químicas. A maioria dos produtos derivados de petróleo se apresenta como misturas de diferentes componentes. A característica física desta mistura pode ser estimada pela característica de cada constituinte presente. Esta quantificação é mais facilmente realizada se a mistura apresenta um comportamento ideal.

Portanto, para uma “mistura ideal”, suas propriedades resultam da soma das propriedades parciais molares dos constituintes, dividida pela fração molar de cada um destes.

A fração molar do constituinte i , X_i , em uma mistura de N constituintes é relacionada com as concentrações dos componentes j na mistura através da seguinte equação:

$$X_i = \frac{\frac{c_i}{w_i}}{\sum_{j=1}^N \frac{c_j}{w_j}} \quad (2.16)$$

onde w_i é o peso molecular do constituinte i . O peso molecular de uma mistura (Equação 2.17) é expresso em massa por mol de solução:

$$w = \sum_i w_i X_i = \frac{\sum_i c_i}{\sum_{j=1}^N \frac{c_j}{w_j}} \quad (2.17)$$

O volume molar, v , (volume/mol) de uma mistura ideal é calculado pelo produto dos volumes molares parciais dos constituintes (v_i) por suas frações molares.

$$v = \sum_i v_i X_i \quad (2.18)$$

Já a solubilidade de um composto químico é a concentração máxima deste que irá se dissolver na água para uma determinada temperatura. Os NAPLs, por exemplo, têm solubilidade variável e os compostos hidrofóbicos não polares são menos solúveis do que os polares hidrofílicos (Bicalho, 1997). Se o NAPL é uma mistura de vários compostos químicos e cada um possui uma determinada solubilidade, os solúveis irão se dissolver mais rapidamente e, para o caso de uma pluma de contaminação, os menos solúveis ficarão mais tempo na fase contaminante.

A solubilidade na água, C_{wk} , de um constituinte químico presente em uma mistura de diversos compostos químicos, por exemplo, um NAPL, de acordo com a Lei de Raoult, é dada pela seguinte expressão:

$$C_{wk} = S_k X_k \gamma_k \quad (2.19)$$

onde S_k é a solubilidade do constituinte puro na água, X_k é a fração molar do constituinte na fase NAPL e γ_k é um coeficiente de atividade do constituinte nesta fase orgânica.

Para uma mistura líquida orgânica ideal composta por constituintes hidrofóbicos estruturalmente similares, o coeficiente de atividade de cada espécie é igual a 1 (Geller e Hunt, 1993 *apud* Borges, 2002).

Além destas propriedades, a mistura de diferentes compostos também afeta a viscosidade, densidade, tensão interfacial, etc.

2.4.2

Equilíbrio multifásico

O estudo de um solo contaminado com hidrocarboneto de petróleo envolve a análise de um sistema com quatro fases presentes: solo, água, NAPL e o ar. A gasolina, em geral, possui numerosos constituintes, que podem se dissolver em qualquer uma das fases presentes. Quando se trata do transporte de um constituinte em um sistema multifásico, tal como o estudado no presente trabalho, é importante conhecer como a concentração em cada fase se relaciona. A aproximação mais simples de como se dá esta relação assume que a taxa de transporte de massa dentro da fase é lenta se comparada com a transferência de massa entre fases em contato. Então, a concentração permanece em equilíbrio termodinâmico, o qual é chamado de hipótese do equilíbrio local (Charbeneau, 2000).

A Figura 2.15 apresenta esquematicamente o equilíbrio em um sistema multifásico. O equilíbrio local assume que o problema pode ser entendido separadamente, isto é, mesmo que um soluto possa existir em qualquer uma das fases: ar, solo, água e NAPL, em qualquer ponto onde duas destas fases estão em contato, o equilíbrio na interface é independente da presença das outras fases. Se um constituinte sair de uma fase, uma outra serve como reservatório de contaminante que reabastece a fase que está perdendo massa para manter o equilíbrio de partição.

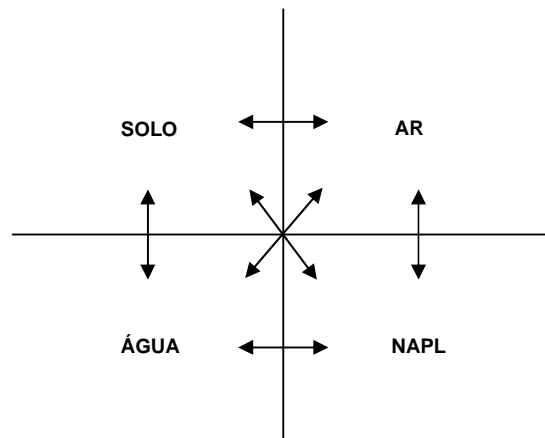


Figura 2.15- Partição em um sistema multifásico (Charbeneau, 2000).

Pesquisadores como Miller *et al.* (1990) investigaram experimentalmente a dissolução de NAPL residual, para diversos valores de saturação e velocidade da fase aquosa, e concluíram que o equilíbrio entre a água e o NAPL se atinge rapidamente. As limitações do modelo de equilíbrio local foram discutidas por Jennings e Kirkner (1983), Valocchi (1985) e Parker e Valocchi (1986).

2.4.3 Relação de partição linear de solutos

Como mencionado anteriormente, para a análise e cálculo de transporte de solutos em um sistema multifásico é conveniente relacionar a concentração em uma fase com a de outra fase. Desta forma, ao analisar o vazamento de um soluto para a água, é mais apropriado se referir à concentração em outras fases com base na concentração na água, como por exemplo, na análise de volatilização (vaporização do soluto para a atmosfera) se referir à concentração no ar. O modelo de equilíbrio local apresentado por Charbeneau (2000) permite expressar a concentração em uma fase em termos da concentração na água C_w . As Equações 2.20, 2.21 e 2.22 expressam a partição do contaminante no ar, no solo e no NAPL respectivamente, em função da sua concentração na água.

$$C_a = K_H C_w \quad (2.20)$$

$$C_s = K_d C_w \quad (2.21)$$

$$C_o = K_o C_w \quad (2.22)$$

A constante de Henry, K_H' , é expressa como a razão entre a pressão de vapor, P_{vp} , e a solubilidade S . Segundo a Lei de Henry, a partição entre água-vapor é descrita como uma relação linear sob condições de equilíbrio. A constante de Henry na Equação 2.20 é uma constante, que relaciona a concentração na água C_w e no ar, C_a , e pode ser relacionada com K_H' através das seguintes equações:

$$K_H' = \frac{P_{vp}}{S} \quad (2.23)$$

$$K_H = \frac{K_H'}{RT} \quad (2.24)$$

sendo R a constante do gás e T a temperatura em Kelvin.

Como no modelo utilizado no presente trabalho não se considera a volatilização dos constituintes da fase NAPL, a equação que descreve a relação entre as concentrações no ar e na água não é avaliada.

A Equação 2.21 descreve a partição de compostos orgânicos apolares para a matriz do solo. Tais compostos são hidrofóbicos e preferencialmente se adsorvem no solo. Por definição, K_d é o coeficiente de partição, entre as concentrações no solo, C_s , e na fase aquosa C_w , expresso em l/kg. Este coeficiente é usualmente estimado através da fração de carbono orgânico no meio, f_{oc} , e o coeficiente de partição de carbono orgânico K_{oc} , como:

$$K_d = f_{oc} K_{oc} \quad (2.25)$$

O coeficiente K_{oc} pode ser estimado a partir de outras propriedades físicas dos contaminantes tais como a solubilidade na água ou o coeficiente de partição octanol/água, K_{ow} , através da Equação 2.26, sugerida por Karickhoff (1981 *apud* Charbeneau, 2000). É importante mencionar que na literatura existem outras relações para determinar este valor. O coeficiente está bem documentado para diferentes hidrocarbonetos (Weaver, 1994).

$$K_{oc} = 0.041 K_{ow} \quad (2.26)$$

A partição de constituintes químicos, que compõem o NAPL, entre a fase NAPL e a água é um outro fenômeno de extrema importância. Este é usualmente apresentado como uma relação linear e é o que exerce maior influência no modelo utilizado (HSSM), uma vez que determina quanto do contaminante derramado vai para a água. Este parâmetro, denominado coeficiente de partição NAPL/água não é uma constante e sim, depende da composição do NAPL. Baseado em seus trabalhos com 31 amostras de gasolina, Cline *et al.* (1991 *apud* Weaver *et al.*, 1994) sugeriram que a Lei de Raoult pode ser utilizada para estimar K_o para misturas de gasolina. Quando determinado corretamente, este expressa o mesmo que a solubilidade do constituinte em uma mistura. A Lei de Raoult fornece uma estimativa de K_o para o constituinte k do NAPL, que é composto de um total de j constituintes, com a seguinte expressão:

$$K_o = \frac{\omega_k \sum_{j=1}^N \frac{c_{oj}}{\omega_j}}{S_k \gamma_k} \quad (2.27)$$

onde ω_k e ω_j são o peso molecular do constituinte de interesse e dos constituintes j na mistura (g/mol), respectivamente, c_{oj} é a concentração dos constituintes na fase NAPL, S_k é a solubilidade da espécie k na água (g/L) e γ_k é o coeficiente de atividade do constituinte k (igual a 1 para misturas ideais). Da Equação 2.27 pode-se verificar que a K_o muda com a variação da composição do NAPL, em função da volatilização, dissolução e degradação dos constituintes (Charbeneau, 2000).

Baehr e Corapcioglu (1987 *apud* Charbeneau, 2000) utilizaram misturas simples para representar uma gasolina e calcularam diversos coeficientes de partição NAPL/água que estão apresentados em seu trabalho.

2.5 Co-solvência

Como já descrito anteriormente, a contaminação de aquíferos com hidrocarbonetos derivados de petróleo tem sido uma constante preocupação mundial e passou a ser discutida mais frequentemente e com maior intensidade no Brasil (Corseuil e Alvarez, 1996, Corseuil e Fernandes, 1999, Corseuil e

Marins, 1997, Bicalho, 1997, Oliveira, 1997, Borges, 2002, Ferreira, 2003, Finotti, 2003, entre outros).

Em função da adição de compostos oxigenados na gasolina, tais como álcoois e éteres, surge a necessidade de se estudar os efeitos desta mistura na contaminação da água subterrânea. A gasolina comercial brasileira, devido à presença de 20 a 26% de etanol na sua composição, pode ter a solubilidade dos constituintes BTEX aumentada (Corseuil e Alvarez, 1996).

Compostos oxigenados, parcial ou completamente miscíveis na água, são considerados co-solventes, pois ao se dissolverem na água, reduzem a polaridade da fase aquosa, causando uma redução do coeficiente de atividade desta fase e permitindo uma maior concentração de compostos orgânicos hidrofóbicos na água (Grooves, 1988, Ji e Brusseau, 1998 *apud* Borges, 2002). Além disto, a presença de co-solventes reduz a tensão interfacial, aumentando a mobilidade da fase não aquosa e diminuindo o grau de saturação residual desta fase (Demond e Roberts, 1991). A influência destes compostos oxigenados na solubilidade de um soluto é referida como efeito de co-solvência e tem sido estudado por diversos pesquisadores, como Yalkowsky e Roseman (1981), Banerjee e Yalkowsky (1988), Poulsen *et al.* (1991 e 1992), Fernandes e Corseuil (1996), Corseuil e Fernandes (1999), Bicalho (1997), Heermann e Powers (1998), Powers e Heermann (1999) entre outros.

A quantificação do efeito de co-solvência requer uma relação de equilíbrio sofisticada devido à formação de soluções não ideais na presença de compostos oxigenados polares. Este comportamento não ideal pode ser aproximado por duas formas: um método empírico baseado em resultados experimentais pode ser utilizado diretamente ou um método mais geral com uma rigorosa aproximação termodinâmica para determinar o coeficiente de atividade. O uso destes dois métodos é complicado em função de não se conhecer a complexa composição de uma gasolina comercial.

Métodos como o UNIQUAC (Smith e vanNess, 1987) e UNIFAC (Lee e Peters, 2004) foram desenvolvidos para determinar a solubilidade de compostos orgânicos hidrofóbicos em uma mistura de co-solvente. Estes adotam o modelo termodinâmico para determinar a atividade química de um constituinte entre as duas fases. Outros modelos empíricos para considerar o efeito de co-solvência envolvem o uso de equações linear e semi-logarítmica. Estas equações foram originalmente empregadas para a solubilidade de produtos farmacêuticos, porém têm sido aplicadas em problemas ambientais (Banerjee e Yalkowsky, 1988).

Neste trabalho o efeito de co-solvência foi modelado baseando-se em uma equação semi-logarítmica, onde o aumento da concentração de co-solvente acarreta um aumento logarítmico na solubilidade de compostos orgânicos hidrofóbicos (Yalkowsky e Roseman, 1981, Cline et al., 1991 e Yalkowsky e Banerjee, 1992). Segundo estes autores o aumento de solubilidade dos compostos orgânicos hidrofóbicos devido ao efeito de co-solvência é dado por:

$$\log C_m = \log C_w + \sigma \cdot f_c \quad (2.28)$$

onde o C_m é a solubilidade do soluto na mistura água - co-solvente, C_w é a solubilidade na água pura e f_c é a fração de volume de co-solvente na fase aquosa.

O fator de co-solvência, σ , expressa um aumento relativo da solubilidade dos compostos orgânicos hidrofóbicos (COH) com o acréscimo da fração de co-solvente. Tem-se observado experimentalmente que este parâmetro relaciona-se linearmente com o parâmetro $\log(K_{ow})$. Conhecendo-se os valores de σ para uma faixa de hidrocarbonetos monocíclicos e policíclicos aromáticos, é possível determinar este valor para outros hidrocarbonetos de petróleo através da seguinte equação (Morris *et al.*, 1988 e Rao, 1989):

$$\sigma = a \cdot \log(K_{ow}) + b \quad (2.29)$$

onde K_{ow} é o coeficiente de partição octanol-água do COH e os coeficientes a e b são constantes empíricas, únicas para um dado co-solvente do grupo de solutos orgânicos hidrofóbicos. De acordo Yalkowsky e Roseman (1981) o efeito do co-solvente na solubilidade do constituinte depende principalmente da polaridade do mesmo em relação ao solvente e do co-solvente. O coeficiente de partição octanol-água, K_{ow} é uma boa medida da polaridade de um composto. A água tem $\log(K_{ow})$ em torno de 1,4 enquanto solutos orgânicos de interesse na área ambiental tem em geral $\log(K_{ow}) > 2$, o que indica que estes solutos podem ser considerados não polares em relação a água.

Os valores de σ para o benzeno, tolueno e o-xileno são determinados pela inclinação das curvas da Figura 2.16, que apresenta as solubilidades dos constituintes BTX em função das frações de etanol na mistura. Howard (1990) propôs valores do $\log(K_{ow})$ para o benzeno (2,13), tolueno (2,73) e o-xileno (3,12). A determinação dos parâmetros a e b da Equação 2.29 é feita a partir da linearização da reta apresentada na Figura 2.17.

No trabalho de Corseuil e Fernandes (1999) o parâmetro σ foi obtido para o benzeno (0,65), tolueno (1,27) e o-xileno (1,66). Segundo estes autores, o fator de co-solvência aumenta de acordo com a maior hidrofobicidade dos BTX. A solubilidade do xileno é mais afetada do que a do benzeno para pequenos volumes de etanol na fase aquosa. Assim, quanto menor for a solubilidade dos constituintes da gasolina em água, maior será o efeito do etanol no aumento na solubilização destes compostos (Powers e Heermann, 1999).

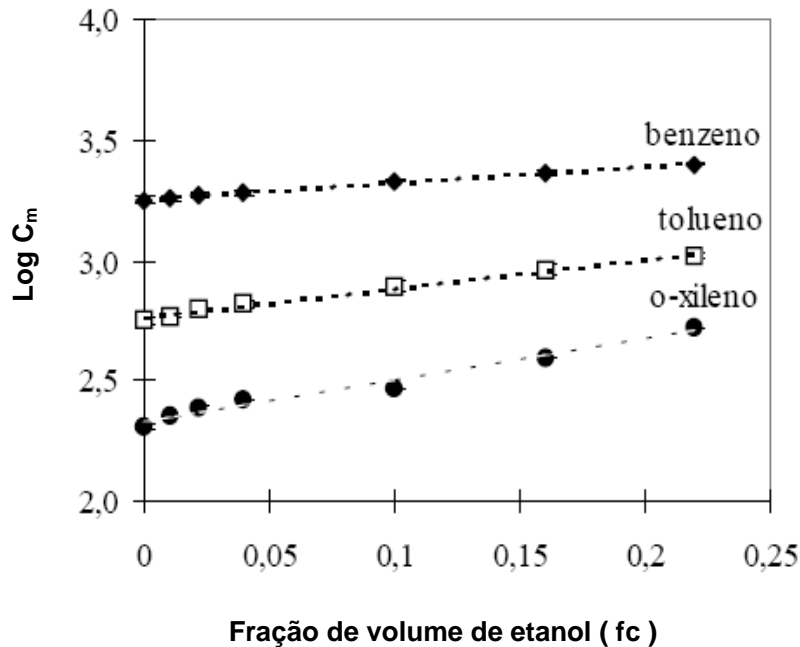


Figura 2.16- Aumento da solubilidade dos constituintes BTX em função da fração de volume de etanol (Corseuil *et al.*, 1999).

Este aumento na solubilidade é bastante preocupante, uma vez que frações maiores de etanol possam ser encontradas próximas ao local de contaminação, como por exemplo, em decorrência de vazamentos de tanques de armazenamento subterrâneo de álcool hidratado em postos de combustíveis.

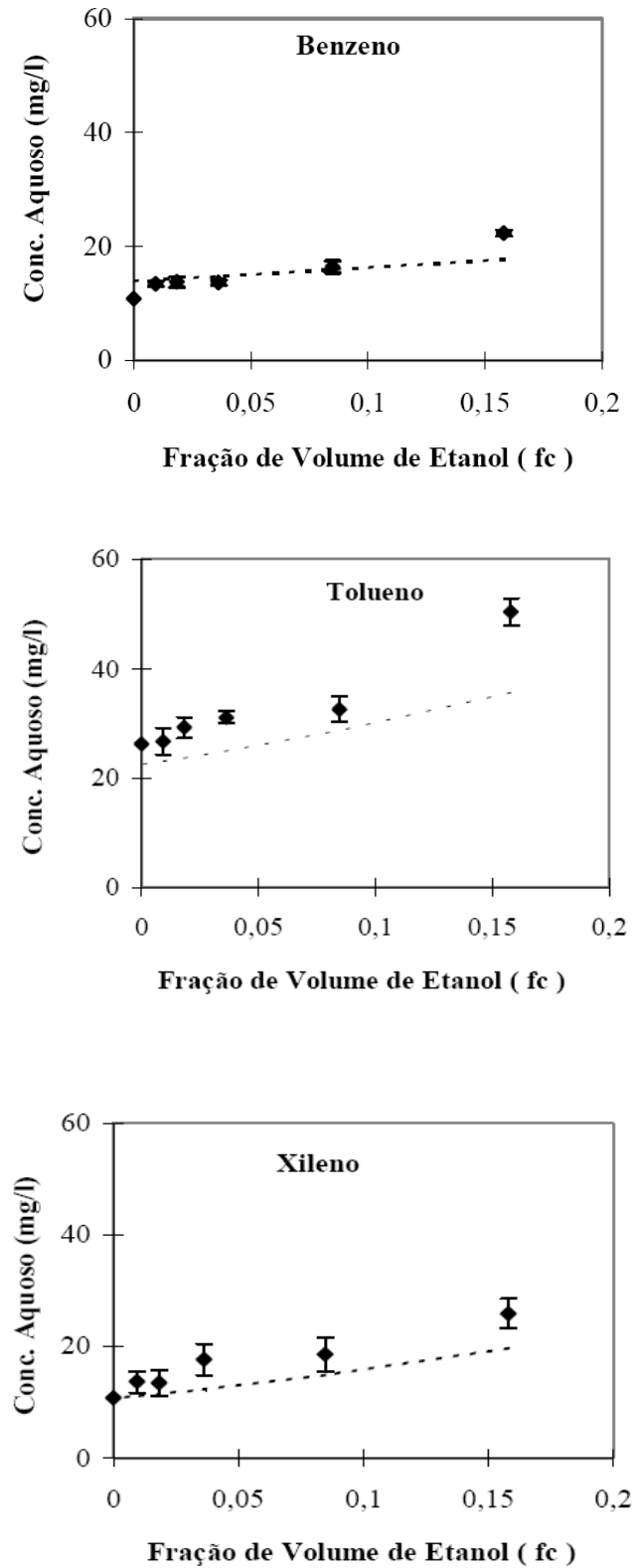


Figura 2.17 – Concentração aquosa dos BTX (mg/L), em função da fração de volume de etanol no sistema gasolina-etanol-água (Corseuil e Fernandes, 1999).

Uma análise de erros para avaliação do modelo, apresentada em detalhes em Fernandes (1997), indica que o modelo linear prevê em 90% o efeito do aumento da solubilização dos BTX pelo aumento da fração de etanol, representado pela inclinação das retas na Figura 2.17. No entanto, a exatidão do modelo, onde 100% indicam uma estimativa perfeita, variou entre 105% e 150%. Este erro maior está associado ao conhecimento exato das frações molares de benzeno, tolueno e xilenos presentes na gasolina que irão indicar as solubilidades dos hidrocarbonetos em água pura de acordo com a Lei de Raoult.

2.5.1 Diagrama ternário de fases

Neste item apresentam-se os conceitos relacionados ao comportamento no equilíbrio de misturas de água e etanol e/ou água, etanol e gasolina, que serão de grande utilidade para entender a implementação do modelo de co-solvência para a gasolina com etanol. A partição do etanol e os efeitos deste na solubilidade são ilustrados em um diagrama ternário de fases. Quando um dos componentes é composto por várias substâncias, como é o caso da gasolina, o diagrama é denominado de pseudo-ternário. A hipótese de que um sistema completamente misturado tenha atingido o equilíbrio é adotada e, portanto, se ignora o complexo fenômeno de transporte que existe no subsolo. O diagrama não tem a intenção de representar fielmente o comportamento das fases no subsolo, mas apenas ilustrar de uma forma mais geral este comportamento no equilíbrio (Powers e Heermann, 1999). A representação de um sistema trifásico em um diagrama ternário permite determinar a densidade, viscosidade e tensão interfacial do mesmo.

O diagrama pseudo-ternário do sistema gasolina-água-etanol foi descrito inicialmente por Letcher *et al.* (1986 *apud* Finotti, 2003) que não apresentava as linhas de amarração (tie lines), nem os pontos da curva binodal. Posteriormente o diagrama completo do sistema com todos os componentes necessários foi apresentado (Oliveira, 1997). Diversos outros estudos foram realizados para determinar o comportamento de sistemas constituídos de água, etanol e gasolina cujos resultados experimentais são representados em diagramas ternários de fases (Peschke et al., 1995, Oliveira, 1997, Bicalho, 1997, Power et al., 1999, Heermann e Powers, 1998, McDowell e Powers, 2003, entre outros).

No diagrama ilustrativo mostrado na Figura 2.18, cada um dos vértices representa uma massa de 100% de um dos fluidos envolvidos e cada aresta

representa um sistema binário, onde o componente do vértice oposto não está incluso. No interior do diagrama são representados os sistemas ternários, onde os três componentes existem como duas fases separadas. Ainda, existe uma região monofásica e uma bifásica, que são separadas por uma linha chamada de curva binodal ou linha de solubilidade.

O ponto A, na Figura 2.18, corresponde a um sistema binário formado por água e NAPL. Os pontos B e C representam sistemas ternários. Os pontos A e B se encontram na região bifásica e o ponto C na região monofásica. A região monofásica é caracterizada pela completa mistura dos compostos. O ponto pp (*plait point*), sobre a curva binodal, corresponde à composição na qual existe o equilíbrio termodinâmico entre sistemas bifásico e monofásico, ou seja, é um ponto de instabilidade (Oliveira, 1997).

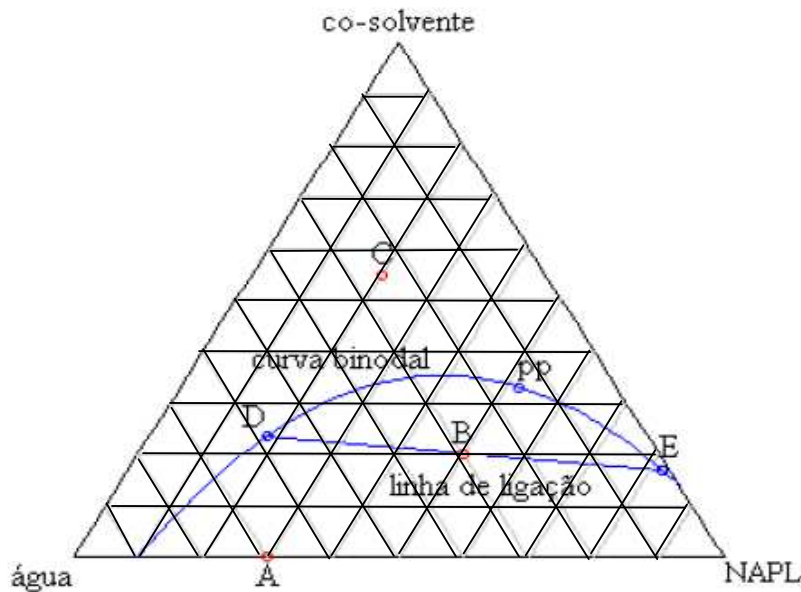


Figura 2.18- Diagrama ternário de fases (Oliveira, 1997).

Tabela 2.1 – Composições dos pontos A, B e C obtidas a partir do diagrama ternário.

PONTOS	COMPOSIÇÃO (%)		
	ÁGUA	CO-SOLVENTE	NAPL
A	70	-	30
B	30	20	50
C	25	55	20

A parte da curva à esquerda do diagrama, ou seja, a mais próxima ao vértice da água, representa as composições da fase aquosa, rica em componentes polares (água e co-solvente), enquanto a parte à direita, mais próxima ao vértice do NAPL, representa as concentrações dos componentes apolares na fase não aquosa (NAPL e co-solvente) ou orgânica. Por exemplo, para o ponto C, localizado na região monofásica, as concentrações dos três componentes no sistema são determinadas diretamente nos eixos. Já para o ponto B, a composição total do sistema pode ser determinada diretamente como no ponto C, mas esta composição é termodinamicamente instável, resultando na separação em duas fases, com diferentes concentrações de cada componente em cada fase. As composições das fases aquosas e não aquosa são representadas pelos pontos D e E, respectivamente. Nestes pontos, as composições podem ser determinadas como nos outros pontos.

A linha que liga os pontos D, B e E é chamada linha de ligação (*tie lines*). Qualquer ponto localizado na região bifásica é interceptado por uma linha de ligação, que irá indicar a composição nas duas fases do sistema correspondente. Dois pontos na região bifásica que sejam interceptados por uma mesma linha de ligação terão composições idênticas tanto na fase aquosa quanto na não aquosa, apenas diferindo na proporção volumétrica entre as duas fases. As linhas de ligação em um diagrama não são paralelas. O seu comprimento é máximo ao longo da aresta água-NAPL e diminui até zero no ponto de dobra (pp). Segundo Grubb (1998), a inclinação da linha de ligação é análoga ao coeficiente de partição. Quando esta linha se apresenta com uma inclinação para baixo, da esquerda para a direita, indica que o etanol se particiona preferencialmente na fase aquosa.

O diagrama apresentado na Figura 2.19 foi obtido por Oliveira (1997) e mostra a variação da tensão interfacial associada à linha de ligação para um

sistema etanol-água-gasolina. Este diagrama foi utilizado no presente trabalho no desenvolvimento do modelo de co-solvência proposto no Capítulo 3.

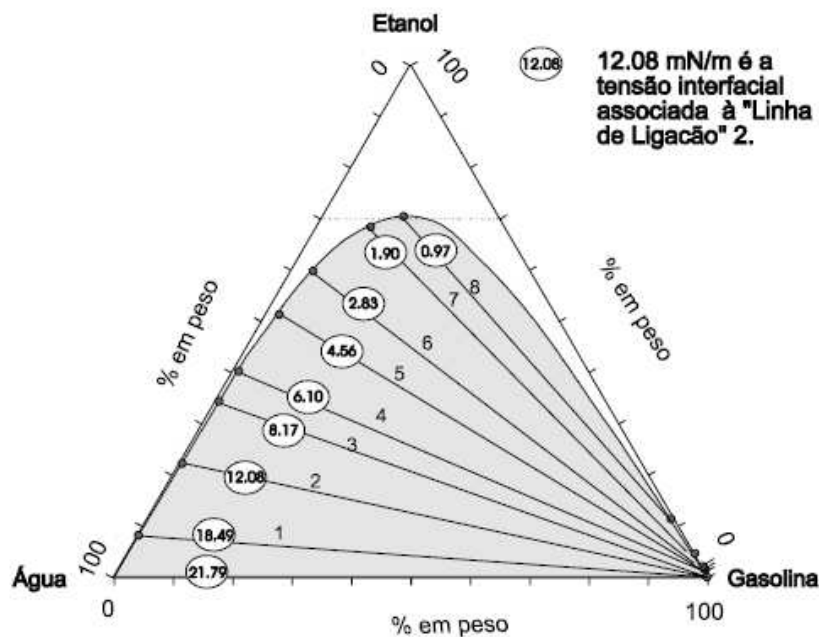


Figura 2.19- Diagrama ternário para água, etanol e gasolina com os valores de tensão interfacial em mN/m (Oliveira, 1997).

2.5.2 Efeito da adição de etanol à gasolina no fluxo multifásico

Além da alteração na solubilidade dos constituintes presentes na gasolina devido à presença de etanol neste combustível, também ocorrem modificações nas forças capilares, densidade, viscosidade, entre outras propriedades.

Como explicado anteriormente, as forças capilares têm um papel fundamental no comportamento de fluxos multifásicos. A adição de etanol à gasolina altera a natureza do fenômeno capilar, afetando a infiltração e distribuição no lençol freático devido à redução das tensões interfacial e superficial entre as fases. Essas tensões são responsáveis pelas forças interfaciais, que resultam na retenção de gasolina na zona não saturada e saturada e, também, interferem na transferência de massa entre as fases.

Kowles e Powers (1997) realizaram estudos com uma gasolina, contendo 5,8% em volume de etanol, desenvolvida pela Companhia Philips Chemical, denominada C2, e avaliaram o efeito da adição de etanol na tensão interfacial de mistura água-gasolina-etanol. Estes autores verificaram uma redução da tensão

interfacial de uma forma praticamente linear de 26,3 dinas/cm com 0% de etanol para 7 dinas/cm com 50% de etanol, um decréscimo de aproximadamente 75% (Figura 2.20). Na Figura 2.21, verifica-se que a tensão superficial da água reduz substancialmente com a adição do co-solvente para todos os compostos orgânicos, porém não se observa uma diferença significativa no comportamento para as diferentes fases orgânicas. Os resultados apresentados nestas figuras mostram que o etanol tem uma influência maior na tensão superficial da água do que na de outros constituintes da gasolina e serão úteis para a simulação da infiltração com o modelo proposto no presente trabalho.

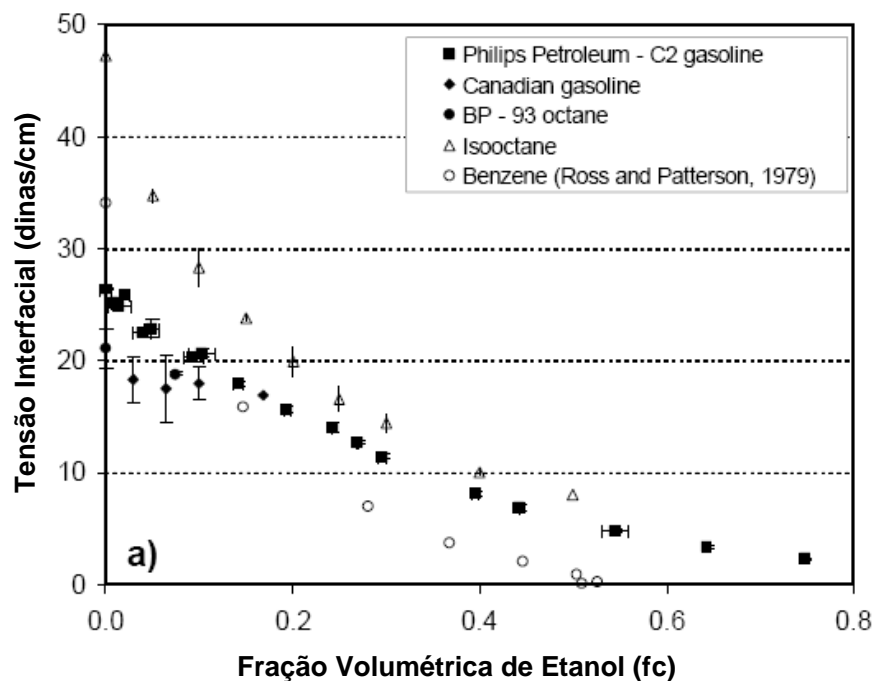


Figura 2.20- Tensão interfacial de diferentes gasolinas e constituintes orgânicos com água na presença de etanol (Kowles e Powers, 1997, exceto onde especificado).

A seguir, também se apresentam na Figura 2.22, os resultados obtidos por Bicalho (1997), confirmando que existe uma redução significativa da tensão interfacial gasolina-fase aquosa, devido ao acréscimo de etanol na mistura.

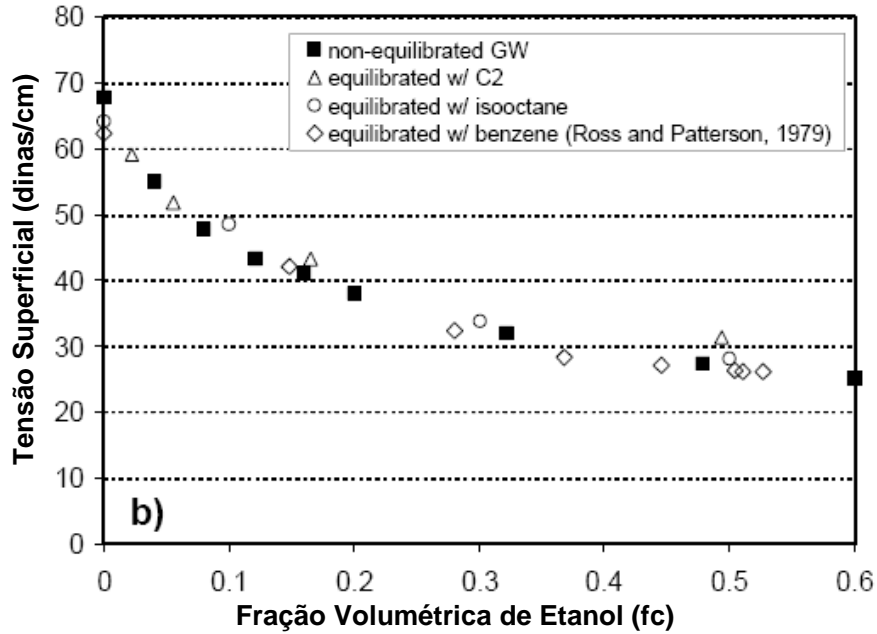


Figura 2.21- Tensão superficial da água com o ar e da água em equilíbrio com uma fase orgânica (Kowles e Powers, 1997, exceto onde especificado).

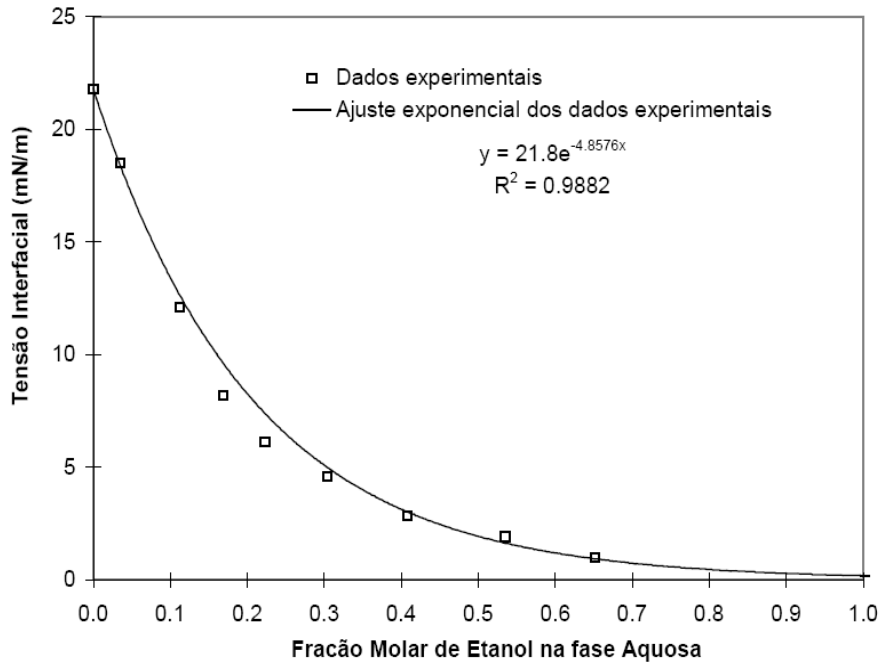


Figura 2.22- Tensão interfacial entre as fases gasolina e aquosa versus a fração molar de etanol na fase aquosa (Bicalho, 1997).

Em contraste, a tensão superficial da gasolina C2 com o ar, após equilíbrio com água e etanol, se manteve constante em $19,7 \pm 0,25$ para uma grande variação de volume de etanol (Kowles e Powers, 1997). Isto pode ser explicado pela completa partição do etanol na fase aquosa. Outros pesquisadores também observaram esse comportamento da tensão superficial de solventes puros em sistemas ternários (Ross e Paterson, 1979 *apud* Powers e Heermann, 1999).

No presente, trabalho serão utilizados como base os valores de tensão superficial da gasolina-ar propostos por Finotti (2003). As gasolinas apresentadas no referido trabalho são denominadas gasolina pura e E24, cujo teor de etanol é de 0% e 24% respectivamente.

Tabela 2.2- Parâmetros das gasolinas usadas no trabalho de Finotti (2003).

	Gasolina Pura	Gasolina E24
Tensão Superficial (dina/cm)	25,5	24,7

Estudos realizados na Universidade de Waterloo, Canadá, sobre os impactos do metanol adicionado à gasolina no fluxo deste contaminante, mostram que a presença de uma alta concentração deste composto oxigenado na gasolina resulta na mudança do fenômeno de deslocamento imiscível para um processo miscível. Porém, para baixas concentrações de um composto oxigenado, como no caso da gasolina comercial brasileira que tem etanol, ocorre a separação em duas fases, uma aquosa rica em etanol e outra orgânica, que é rica em hidrocarboneto.

Devido à redução na força capilar em função da redução da tensão interfacial e superficial, há um decréscimo da altura de ascensão da franja capilar e, conseqüentemente, a profundidade de acúmulo da gasolina, que é menos densa do que a água, será alterada. A redução da tensão interfacial resulta na diminuição da espessura da lente de gasolina e em um aumento da extensão da contaminação. Ainda, a gasolina pode entrar em poros menores, afetando potencialmente a distribuição na zona vadosa e na lente de gasolina sobre o lençol freático (Demond e Roberts, 1991). Uma menor quantidade de gasolina fica retida na zona vadosa, após um derramamento de gasolina com etanol, se comparada com gasolina pura, uma vez que a redução das tensões interfacial e superficial resulta em uma drenagem mais completa dos fluidos nesta região e em um aumento do transporte de contaminante da zona vadosa para a região saturada.

Além da alteração na tensão interfacial da água, quando o etanol se dissolve na água presente no subsolo, também ocorre um aumento da saturação da fase aquosa, que eventualmente pode se tornar maior do que a capacidade de campo do solo e esta drenar lentamente para a região saturada. Smith e Gillham (1994 *apud* Powers e Heermann, 1999), verificaram que ocorre a drenagem da água da zona vadosa com a redução da tensão interfacial e um conseqüente aumento do transporte de contaminante para o aquífero. A fração deste composto oxigenado retido na zona não saturada depende em grande parte do volume de solo contaminado pelo vazamento, do volume de água no meio poroso e da taxa de infiltração da gasolina no meio poroso (Powers e McDowell, 2001), que conseqüentemente vai afetar a distribuição da gasolina no subsolo. Os constituintes da gasolina sem etanol continuam migrando para o nível d'água. A chegada do etanol no lençol freático forma, na lente de contaminante, uma região central de alta concentração deste composto.

O etanol se degrada, preferencialmente, antes que os constituintes BTEX e o consumo do oxigênio e outros aceptores de elétrons, presentes no subsolo, retarda ou até mesmo impede a atenuação natural destes constituintes da pluma. Isto se dá em função dos microrganismos aeróbios consumirem todo o oxigênio para a degradação do etanol e os anaeróbios levarem mais tempo para degradar os constituintes BTEX. Portanto, após um vazamento de gasolina com etanol, por exemplo, eventualmente será observada uma pluma de BTEX maior do que para um vazamento de gasolina pura (Rice *et al.*, 2001).

Em adição aos fatos acima descritos, a presença do etanol também pode alterar a estrutura de poros de uma argila e, conseqüentemente, afetar a migração da gasolina através do subsolo. Como mencionado anteriormente, uma camada de argila, em geral, por possuir baixa permeabilidade aos NAPLs, faz com que o contaminante se acumule acima desta e se espalhe lateralmente na zona vadosa. Desta forma, modificações na estrutura porosa da argila, eventualmente, podem aumentar a permeabilidade deste material à gasolina com etanol, reduzindo o acúmulo e o espalhamento e, potencialmente, aumentar a infiltração deste contaminante para o lençol freático. Estudos relacionados com este comportamento são apresentados por Fernandez e Quigley (1985 *apud* Powers e Heermann, 1999), Stallard *et al.* (1997 *apud* Powers e Heermann, 1999) e Powers e Heermann (1999).