

3

Modelos para o estudo do fluxo e transporte de gasolina pura e misturada com etanol na zona vadosa

3.1

Introdução

Soluções numéricas das equações do fluxo multifásico têm sido apresentadas para o problema específico de contaminação de aquíferos superficiais (Weaver, 1988). Na literatura, existe uma ampla informação disponível na área de petróleo, sobretudo para simulações de reservatórios (Coats, 1982 *apud* Weaver, 1988), que tem servido como fonte para o desenvolvimento de modelos de contaminação.

As equações que governam o fluxo multifásico são equações diferenciais parciais, cujas soluções em diferenças finitas, método dos elementos finitos, etc. estão apresentadas na literatura (Allen, 1985 *apud* Charbeneau *et al.*, 1995). Modelos numéricos para diversos cenários de contaminação do subsolo têm sido desenvolvidos (Hochmuth e Sunada, 1985, Abriola e Pinder, 1985a e 1985b, Faust, 1985, Osborne e Sykes, 1986, Corapcioglu e Baehr, 1987, Kessler e Rubin, 1987, Kuppusamy *et al.*, 1987, Faust *et al.*, 1989, Kueper e Frind, 1991 entre outros *apud* Weaver, 1994), porém, sua utilização pode ser limitada, devido ao grande número de parâmetros requeridos do meio e dos fluidos, que em geral não estão disponíveis para o estudo do local ou eventualmente, não são muito acurados (Mackay *et al.*, 1986, Pinder e Abriola, 1986 *apud* Weaver, 1988). Além disso, podem ser introduzidos erros numéricos.

Diversas soluções analíticas das equações de fluxo multifásico foram desenvolvidas baseadas em hipóteses simplificadoras para o fluxo unidimensional. Tais soluções utilizam a aproximação de Richards (1931) para simular o fluxo de ar e água no solo, que formula uma equação de conservação de massa para a água. A presença do ar no subsolo é levada em conta com o emprego da equação de permeabilidade relativa de duas fases. Ainda, a saturação da água é considerada constante e, portanto, somente o NAPL está sujeito ao fluxo transiente no sistema trifásico. Desta forma, a equação de continuidade para a água é eliminada. Além disso, o meio é considerado

homogêneo para a maioria dos modelos que adotam uma solução analítica (Weaver, 1988).

Todos os autores a seguir assumem hipóteses para a água, ar, meio poroso e ainda, tratam especificamente o poluente óleo. Desta forma, autores como Mull (1971 e 1978), Raisbeck e Mohtadi (1974), Dracos (1978), Reible *et al.* (1990), El Kadi (1992), entre outros, desenvolveram modelos para o fluxo de NAPLs, assumindo que estes preenchem um volume fixo do espaço poroso em um meio homogêneo. Os modelos desenvolvidos por Raisbeck e Mohtadi (1974) e Dracos (1978) têm limitações, pois não simulam a drenagem do NAPL no solo após o término do vazamento. Os modelos desenvolvidos por Mull (1971 e 1978) e Reible *et al.* (1990) simulam a drenagem do NAPL com hipóteses arbitrárias para o perfil de saturação. El-Kadi (1992) estendeu a aproximação de Mull para mais de uma dimensão. Esses modelos não incluem o transporte de constituintes solúveis da fase NAPL, que é relevante em muitos casos de contaminação do subsolo.

O emprego de modelos mais simplificados ou que utilizam soluções analíticas, pode ser justificado devido às incertezas dos parâmetros necessários para as simulações e onde soluções aproximadas são úteis para a tomada de decisões (Smith, 1987). Ainda, permitem avaliar a influência de diversos parâmetros em uma contaminação com simulações bem mais práticas e rápidas. No presente trabalho, optou-se por utilizar um modelo relativamente simples, cuja explicação se apresenta no item seguinte.

3.2 Modelo HSSM

O modelo utilizado no presente trabalho se chama *Hydrocarbon Spill Screening Model* (HSSM) e começou a ser desenvolvido por Weaver (1988). O programa atualmente está disponível tanto na versão DOS como Windows no sítio da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) e no Laboratório de Pesquisa Ambiental Robert S. Kerr (RSKERL). Além do programa, também é possível obter o manual, que se encontra dividido em dois volumes: Volume 1: User's guide (Weaver *et al.*, 1994) e Volume 2: Theoretical Background and Source Code (Charbeneau *et al.*, 1995).

O modelo está separado em três módulos (Figura 3.1), onde cada um simula uma parte do cenário de derramamento de LNAPL. O primeiro, chamado KOPT (*Kinematic Oily Pollutant Transport*) apresentado por Charbeneau (1989)

e Weaver *et al.* (1994), destina-se ao fluxo na zona não saturada. Este módulo combina o modelo de Green-Ampt (1911) para infiltração com a teoria de onda cinemática para simular a redistribuição do contaminante durante a drenagem por gravidade, não considerando os efeitos do gradiente de pressão. O segundo módulo chamado OILENS, simula a formação e o espriamento radial da fase NAPL no lençol freático. A dissolução e transporte de um constituinte químico do NAPL em uma pluma de contaminante, na zona saturada, é simulada pelo terceiro módulo, que é acoplado ao OILENS, chamado de TSGPLUME. No presente estudo é utilizado unicamente o primeiro módulo para simular o vazamento de gasolina (LNAPL) no subsolo não saturado e comparar os resultados obtidos através de ensaios de coluna realizados em laboratório.

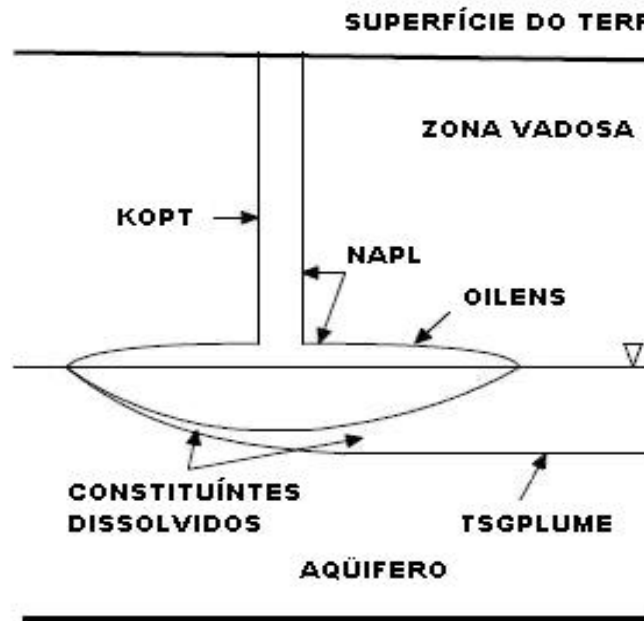


Figura 3.1- Apresentação esquemática do funcionamento de cada módulo (adaptado de Weaver, 1994).

A contaminação do subsolo por um LNAPL pode ser simulada de quatro formas: a primeira condição de contorno é uma condição de fluxo de NAPL, onde o mesmo é constante e especificado para um determinado tempo de duração. Condições cujo fluxo especificado excede a condutividade efetiva do meio são solucionadas com a aproximação de Green-Ampt. Assume-se que o fluxo em excesso escoar pela superfície do solo. A segunda condição corresponde a um cenário de *land treatment*, onde certo volume de NAPL é incorporado uniformemente em uma profundidade do solo. Uma terceira opção é a

especificação de uma carga constante durante um determinado intervalo de tempo. Nesta condição, a carga de NAPL decresce abruptamente para zero simulando uma ruptura de um tanque de armazenamento. A quarta condição é similar a anterior, porém, nesta, a carga decresce lentamente até cessar completamente. Esta última é muito útil para experimentos de laboratório onde a carga de contaminante na superfície não pode ser instantaneamente reduzida para zero (Weaver *et al.*, 1994).

Assim, como um dos objetivos deste trabalho é avaliar a infiltração na zona não saturada, é utilizado somente o módulo KOPT, adotando-se a última condição de contorno explicada anteriormente.

O fluxo do LNAPL através da zona não saturada é assumido como unidimensional sob a ação da gravidade e desconsidera-se o gradiente de pressão capilar. As forças capilares são consideradas com a introdução do parâmetro de saturação residual do NAPL na região não saturada. Ainda, a umidade volumétrica de água na zona vadosa é assumida constante durante toda a simulação. A saturação média de água, S_w , pode ser determinada através de uma relação que considera a taxa de infiltração média da água de chuva, ou estipulando um valor, como foi feito neste trabalho. Para isto, adotou-se a hipótese de que todo o material na coluna de ensaio encontra-se com uma saturação na capacidade de campo, S_{wr} e que não há infiltração nem percolação de água no meio poroso. A presença da água e do ar é incorporada pelo uso do modelo de permeabilidade relativa não histerética para o sistema trifásico. Este modelo é uma aproximação razoável do fenômeno na escala do poro que ocorre no fluxo trifásico, mas a real natureza desta relação é a maior causa de incerteza deste e da maioria de outros modelos de fluxo multifásico. O HSSM utiliza as propriedades do solo (parâmetros da curva característica) para aproximar a permeabilidade relativa e não inclui o transporte em fraturas ou macroporos (Weaver *et al.*, 1994).

A eficiência do modelo é atingida primeiramente por negligenciar os efeitos do gradiente de pressão capilar no fluxo. Isto faz com que as equações governantes sejam hiperbólicas, cuja solução pode ser obtida pelo método das características (Charbeneau *et al.*, 1995). O maior efeito desta hipótese nos resultados da simulação é que a frente de saturação do NAPL se movendo no solo é idealizada como uma frente abrupta de distribuição de saturação (Figura 3.2). Alguns experimentos de laboratório em colunas com areia uniforme mostram que o perfil de saturação de NAPL no solo tem aproximadamente frentes abruptas (Reible *et al.*, 1990). Resultados similares foram obtidos com

experimentos conduzidos em areias uniformes para a visualização do fluxo no Laboratório de Pesquisa Ambiental Robert S. Kerr e apresentados por Weaver *et al.* (1994).

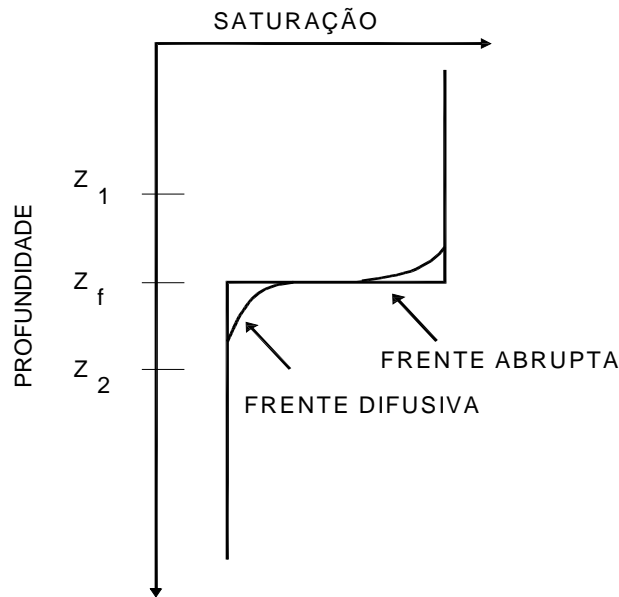


Figura 3.2- Comparação esquemática entre uma frente abrupta e difusiva (adaptado de Weaver *et al.*, 1994).

Embora a forma da frente de saturação seja determinada pelo gradiente de pressão capilar, o modelo cinemático é capaz de mover a frente com a representação abrupta de distribuição de saturação para baixo na velocidade correta, de forma que a conservação de massa seja garantida.

A Figura 3.3 mostra o resultado experimental de um vazamento de gasolina em uma coluna com areia uniforme. Os resultados do KOPT foram obtidos com parâmetros medidos independentemente para simular o experimento no programa e mostra claramente que este é capaz de fornecer as principais características qualitativas do fluxo uma vez que a frente de saturação do ensaio é bem acompanhada pelo modelo. Isto faz com que este modelo seja muito útil para a simulação de ensaios em laboratório com hidrocarbonetos menos densos do que a água (LNAPL). Detalhes de um experimento similar são apresentados no Volume 2 do manual do HSSM (Charbeneau *et al.*, 1994).

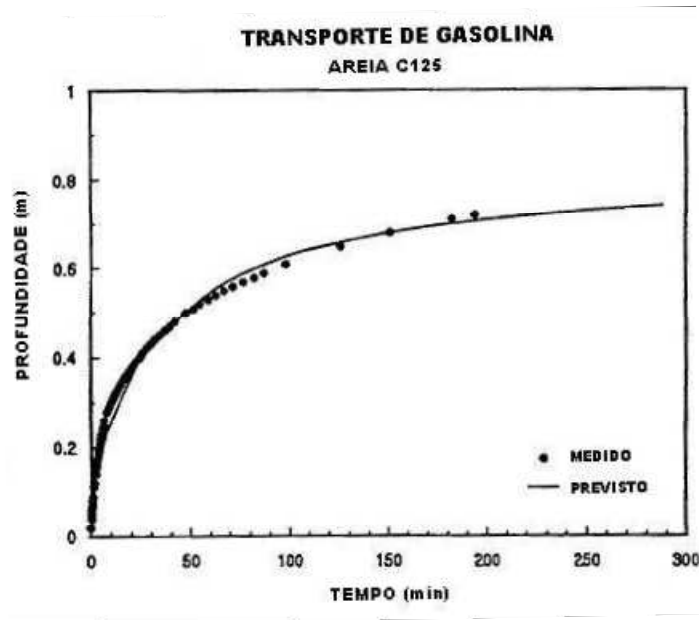


Figura 3.3- Comparação entre os dados medidos de um ensaio de coluna e os dados previstos pelo programa HSSM (adaptado de Weaver *et al.*, 1994).

Quando uma grande quantidade de LNAPL é derramada, o fluxo desta fase é o primeiro mecanismo de transporte dos constituintes químicos hidrofóbicos, como por exemplo, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX). Este transporte acontece pela advecção da água ou pelo fluxo de NAPL. Uma aproximação cinemática é utilizada pelo KOPT, na qual resulta em um modelo que desconsidera a dispersão.

O LNAPL é tratado como uma mistura de dois componentes, a própria fase NAPL e o constituinte de interesse, que eventualmente se dissolve na água presente no subsolo. As propriedades do LNAPL como densidade, viscosidade, pressão capilar e permeabilidade relativa, são assumidas constantes no decorrer da simulação. O constituinte, por sua vez, pode se particionar entre as fases NAPL, água e solo de acordo com as relações lineares de partição apresentadas no item 2.4.3. Neste modelo não se considera a volatilização do contaminante nem do constituinte.

Como explicado anteriormente, o HSSM não considera os efeitos da adição de etanol na gasolina e não efetua o balanço de massa para o NAPL e o constituinte como desejado neste trabalho. Portanto, decidiu-se utilizar e adaptar a planilha de cálculo em Excel, previamente desenvolvida por Charbeneau (2000). Esta utiliza a mesma teoria do HSSM e o modelo desenvolvido está apresentado na seqüência.

O modelo utilizado para infiltração do NAPL combina o Modelo de Infiltração de Green-Ampt (1911) com o Modelo Cinemático para Redistribuição do NAPL (Charbeneau, 2000). A teoria do modelo se apresenta a seguir e uma visualização esquemática do processo de infiltração se mostra na Figura 3.4:

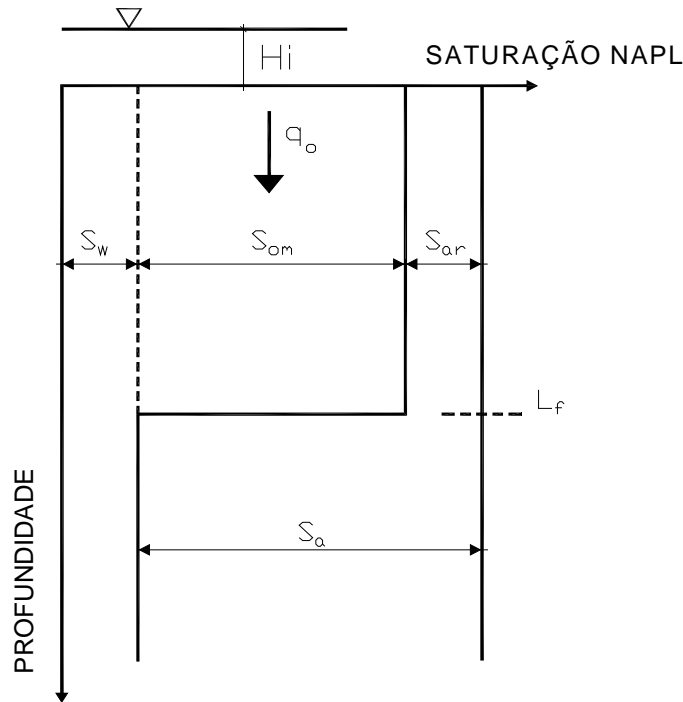


Figura 3.4- Visualização esquemática do modelo de infiltração de Green-Ampt (adaptado de Charbeneau, 2000).

Os subscritos a, o e w são referentes aos fluidos ar, NAPL e água respectivamente. O modelo de Green-Ampt assume que a saturação inicial de água, S_w , é uniforme, que ocorre uma frente de saturação de NAPL abrupta e que a saturação de água atrás da frente também é uniforme. O NAPL é derramado na superfície com uma carga inicial H. Durante a infiltração, o ar presente no solo é aprisionado com uma saturação residual S_{ar} , onde a saturação inicial de ar é S_a e a saturação máxima de NAPL é representada por S_{om} . O fluxo de NAPL depende da carga inicial de NAPL, da profundidade de infiltração e das propriedades do fluido contaminante e do solo.

A equação de continuidade para o fluxo unidimensional de NAPL é expressa por:

$$\eta \frac{\partial S_o}{\partial t} + \frac{\partial q_o}{\partial z} = 0 \quad (3.1)$$

onde S_o é a saturação de NAPL, η a porosidade, t o tempo e z a profundidade.

Quando as forças de gravidade são predominantes na mobilidade do NAPL ao se comparar com o gradiente de pressão capilar, o transporte pode ser descrito por um modelo cinemático de gradiente unitário com:

$$q_o = K_o(S_w, S_o) \quad (3.2)$$

Aplicando-se a regra da cadeia e adotando o eixo z positivo para baixo tem-se:

$$\eta \frac{\partial S_o}{\partial t} + \frac{\partial K_o}{\partial S_w} \frac{\partial S_w}{\partial z} + \frac{\partial K_o}{\partial S_o} \frac{\partial S_o}{\partial z} = 0 \quad (3.3)$$

que mostra que o transporte da água e do NAPL são acoplados. Ao assumir que a saturação de água é constante significa dizer que a permeabilidade do NAPL é função somente da sua saturação. Assim, a equação de continuidade reduz para:

$$\eta \frac{\partial S_o}{\partial t} + \frac{\partial K_o}{\partial S_o} \frac{\partial S_o}{\partial z} = 0 \quad (3.4)$$

Esta é uma equação diferencial quasi-linear de primeira ordem para a saturação do NAPL. A solução é facilmente obtida através da aplicação do método das características. Para a Equação 3.4, a solução é dada por:

$$\frac{dt}{1} = \frac{dz}{\frac{\partial K_o}{\partial S_o}} = \frac{dS_o}{0} \quad (3.5)$$

Com a Equação 3.5, ao invés de se ter equações diferenciais parciais tem-se equações diferenciais ordinárias para serem resolvidas. Enquanto a solução $S_o(z,t)$ da Equação 3.4 para a saturação de NAPL é válida para todo z e t no qual a solução é contínua, a Equação 3.5 é válida somente para uma curva particular, chamada característica. As primeiras duas equações fornecem a característica base, que é a projeção da característica no plano $z-t$. Ao longo da característica, a variação em S_o é dada pela primeira e terceira igualdade da Equação 3.5.

A Equação 3.6 é equivalente à solução geral $S_o(z,t)$ e deve ser usada para obtenção da mesma. Como K_o é função somente de S_o (S_w serve como

parâmetro), a inclinação da característica base é constante e as características são retas no plano z-t. A característica base mostra que a velocidade de uma dada característica (dz/dt) é proporcional à tangente curva de permeabilidade do NAPL ($dK_o/d\theta_o$) na saturação correspondente do NAPL.

$$\frac{dz}{dt} = \frac{1}{\eta} \frac{dK_o}{dS_o} ; \quad \frac{dS_o}{dt} = 0 \rightarrow S_o = cte. \quad (3.6)$$

A solução da Equação 3.6 fornece a saturação de NAPL em função da profundidade em um dado instante, ou seja, o perfil de saturação no meio poroso (Equação 3.7), onde t_{pond} é o instante em que cessa a carga de NAPL na superfície e ζ é uma constante.

$$S_o(z, t) = S_{or} + (1 - S_w - S_{ar} - S_{or}) \left[\frac{\eta(1 - S_w - S_{ar} - S_{or})}{K_{os} k_{rom} \zeta} \left(\frac{z}{t - t_{pond}} \right) \right]^{\frac{1}{\zeta - 1}} \quad (3.7)$$

A Equação 3.8 fornece o fluxo de NAPL para o período de drenagem do mesmo.

$$q_o(z, t) = K_{os} k_{rom} \left[\frac{\eta(1 - S_w - S_{ar} - S_{or})}{K_{os} k_{rom} \zeta} \left(\frac{z}{t - t_{pond}} \right) \right]^{\frac{\zeta}{\zeta - 1}} \quad (3.8)$$

onde z é a profundidade onde se quer conhecer a saturação de NAPL para um determinado tempo t.

O desenvolvimento deste modelo utiliza a Lei de Darcy, adotando o eixo z positivo para baixo, de acordo com a seguinte equação:

$$q_o = K \frac{\partial \psi}{\partial z} + K \quad (3.9)$$

Integrando a Equação 3.9 entre a região da superfície do solo até a posição da frente de saturação, L_f , tem-se:

$$\int_0^{L_f} q_o dz = \int_{-H}^{\psi_a} K d\psi + \int_0^{L_f} K dz \quad (3.10)$$

Para qualquer tempo a velocidade de infiltração, q_o , e a permeabilidade, K , são constantes dentro da região definida por $z = L_f$ até a superfície. Ainda, o solo antes da infiltração do NAPL está moderadamente seco e, portanto, a sucção nas condições iniciais, ψ_a , é elevada. Em termos da permeabilidade relativa, k_r , deve-se aproximar este limite com $\psi_a \rightarrow \infty$. Sob estas condições a Equação 3.10 se torna:

$$q_o L_f = KH + K \int_0^{\infty} k_r d\psi + KL_f \quad (3.11)$$

A sucção na frente de saturação é definida como:

$$\psi_{fo} = \int_0^{\infty} k_r d\psi \quad (3.12)$$

Com as Equações 3.11 e 3.12 tem-se que:

$$q_o = K \left(\frac{H + \psi_{fo} + L_f}{L_f} \right) \quad (3.13)$$

A interpretação física da Equação 3.13 fornece que o primeiro termo, H/L_f , adicionado ao gradiente de pressão, corresponde à força devida à carga de NAPL na superfície. O segundo termo, ψ_{fo}/L_f , corresponde ao gradiente de sucção causado pela pressão negativa abaixo da frente de saturação. O último, L_f/L_f , tem um gradiente unitário e corresponde à componente gravitacional.

Considerando um balanço de volume na frente de saturação durante um intervalo de tempo dt , a frente se move para baixo um incremento dL_f . O volume adicionado a este incremento é $\Delta\theta \cdot dL_f$. Este volume vem do fluxo de Darcy e é dado por $q \cdot dt$.

$$q_o = \Delta\theta \frac{dL_f}{dt} \quad (3.14)$$

Igualando-se as Equações 3.13 e 3.14 tem-se que:

$$\eta S_{om} \frac{dL_f}{dt} = q_o = K_{os} k_{rom} \left(\frac{H + \psi_{fo} + L_f}{L_f} \right) \quad (3.15)$$

onde η , k_{rom} e K_{os} são respectivamente porosidade, permeabilidade relativa máxima e saturada de NAPL.

Conhecendo-se a saturação inicial de água e a de ar residual, pode-se determinar a saturação máxima de NAPL, S_{om} , no meio, através da Equação 3.16.

$$S_{om} = 1 - S_w - S_{ar} \quad (3.16)$$

onde a saturação mínima ou residual de ar, S_{ar} , é estimada da condição de que a permeabilidade relativa da água seja de 0,5 da permeabilidade saturada. Segundo Bouwer (1966), a permeabilidade efetiva máxima da água é de 0,4 a 0,6 da permeabilidade saturada. Esta relação fornece:

$$S_{ar} = (1 - S_w) \cdot (1 - 0,5^{1/\varepsilon}) \quad (3.17)$$

Com a saturação de água constante, o emprego da equação de Brooks-Corey-Burdine resulta na máxima permeabilidade relativa do NAPL, segundo a Equação 3.18.

$$k_{rom} = \left(\frac{S_{om} - S_{or}}{1 - S_{or}} \right)^2 \left(\left(\frac{S_{om} + S_w - S_{wr}}{1 - S_{wr}} \right)^{\varepsilon-2} - \left(\frac{S_w - S_{wr}}{1 - S_{wr}} \right)^{\varepsilon-2} \right) \quad (3.18)$$

onde S_{wr} e S_{or} são a saturação residual de água e de óleo respectivamente. A constante ε é determinada através da relação $\varepsilon = 3 + 2/\lambda$, tal que λ é definido como o índice de distribuição dos tamanhos dos poros.

Com este valor máximo determinado, a equação de permeabilidade é ajustada da seguinte forma:

$$k_{ro} = k_{rom} \left(\frac{S_o - S_{or}}{S_{om} - S_{or}} \right)^5 \quad (3.19)$$

Para estimar a constante ζ , na Equação 3.19, utiliza-se a equação de Brooks-Corey-Burdine (Equação 3.18) para calcular diversas permeabilidades e escolhe-se um valor para esta constante de modo que o ajuste da curva com os resultados desta equação resulte na menor diferença quadrada (R^2).

Em seguida, estima-se a pressão capilar, ψ_{fo} , na frente de saturação através da Equação 3.20:

$$\psi_{fo} = \frac{\zeta \lambda \psi_{bao}}{(\zeta \lambda - 1)} \left(\frac{S_{om}}{1 - S_{wr}} \right)^{1/\lambda} \quad (3.20)$$

tal que a pressão de entrada de ar em um sistema ar-NAPL, ψ_{bao} , pode ser definida, aplicando o modelo de Brooks-Corey para um sistema multifásico, através da diferenças entre as propriedades dos fluidos, como:

$$\psi_{bao} = \frac{\rho_w \psi_{baw} \sigma_{ao}}{\Delta \rho_{ao} \sigma_{aw}} \quad (3.21)$$

sendo ρ_w a densidade da água e $\Delta \rho_{ao}$ igual a diferença entre as densidades do ar e da água, que é assumida como ρ_o , uma vez que a densidade do ar é muito baixa. Como anteriormente mencionado, os subscritos a, o e w são para os fluidos ar, NAPL e água respectivamente. A pressão de entrada de ar em um sistema ar-água é expressa pela constante ψ_{baw} . As tensões interfaciais ar-NAPL e ar-água são respectivamente σ_{ao} e σ_{aw} .

Conhecendo-se esses valores é possível, a partir das Equações 3.22, 3.23, 3.24 e 3.25, para as quatro fases diferentes de infiltração (Figura 3.5), determinar a profundidade da frente de saturação, L_i , em função do tempo, t , e o perfil de saturação de NAPL no meio poroso.

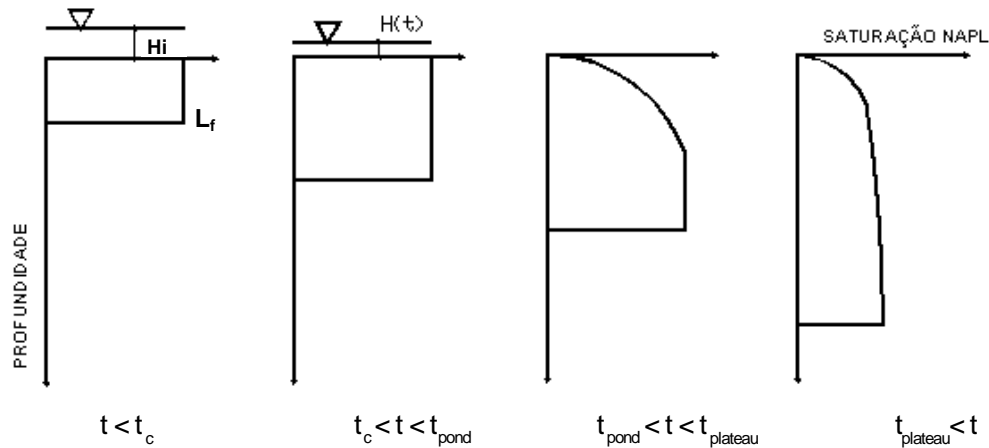


Figura 3.5- Visão esquemática dos quatro períodos principais do modelo de infiltração do NAPL (adaptado de Charbeneau, 2000).

Assim, para o período entre $0 < t < t_c$, que compreende a duração da carga constante de NAPL (H) na superfície do solo, tem-se a Equação 3.22 para determinar iterativamente a posição da frente de saturação, L_f . A posição da frente de saturação, L_{fc} , para o tempo no qual a carga constante cessa, t_c , é determinada com a mesma equação ao substituir t por t_c .

$$t = \frac{\eta Som}{K_{os} k_{rom}} \left[L_f - (H_i + \psi_{fo}) \ln \left(1 + \frac{L_f}{H_i + \psi_{fo}} \right) \right] \quad (3.22)$$

Durante o período em que o NAPL está infiltrando ($t_c < t < t_{pond}$), a carga de NAPL na superfície decresce de acordo com a equação para o balanço de massa (Equação 3.20). A partir do instante t_c , a carga de NAPL começa a reduzir até infiltrar totalmente. No momento em que H se torna nula, se atinge o instante denominado t_{pond} .

$$H(t) = H_i - (L_f - L_{fc}) \eta Som \quad (3.23)$$

Substituindo-se a Equação 3.23 na 3.15 com L_{fc} e t_c , tem-se:

$$t - t_c = \frac{\eta Som}{K_{os} k_{rom}} \left[\frac{L_f - L_{fc}}{1 - \eta Som} + \frac{H_i + \eta Som L_{fc} + \psi_{fo}}{(1 - \eta Som)^2} \ln \left(\frac{H_i + L_{fc} + \psi_{fo}}{H_i + (1 - \eta Som) L_{fc} + \eta Som L_{fc} + \psi_{fo}} \right) \right] \quad (3.24)$$

O instante em que a carga de NAPL na superfície desaparece e o NAPL começa a drenar da região superior do solo é dado pela Equação 3.25.

$$t_{pond} = t_c + \frac{\eta S_{om}}{K_{os} k_{rom}} \left[\frac{H_i}{\eta S_{om}(1-\eta S_{om})} + \frac{\eta S_{om} L_{fpond} + \psi_{fo}}{(1-\eta S_{om})^2} \ln \left(\frac{H_i + L_{fc} + \psi_{fo}}{L_{fpond} + \psi_{fo}} \right) \right] \quad (3.25)$$

A posição da frente de saturação para este instante é determinado igualando se $H(t_{pond})$ a zero na Equação 3.23.

Enquanto a região de saturação constante existe no perfil do solo, a frente do NAPL se move com velocidade constante e depois reduz de acordo com o decréscimo de sua saturação. O tempo, $t_{plateau}$, e a profundidade da frente, $L_{plateau}$ no instante em que a saturação de NAPL na frente não é mais a máxima, que é definida pelo platô na Figura 3.5, são dados pelas Equações 3.26 e 3.27 respectivamente.

$$t_{plateau} = t_{pond} + \frac{\eta S_{om} L_{fpond}}{K_{os} k_{rom}} \left[\frac{S_{om} - S_{or}}{\zeta S_{om} - (S_{om} - S_{or})} \right] = t_{pond} + \frac{\eta(S_{om} - S_{or}) L_{fplateau}}{\zeta K_{os} k_{rom}} \quad (3.26)$$

$$L_{fplateau} = \left[\frac{S_{om} \zeta L_{fpond}}{(\zeta - 1) S_{om} + S_{or}} \right] \quad (3.27)$$

A Equação 3.28 fornece a posição da frente de saturação em função do tempo, para $t > t_{plateau}$. Assim, deve-se substituir a posição da frente e determinar iterativamente o tempo para a frente atingir tal profundidade.

$$t = \frac{(L_f)^\zeta}{\left(L_{plateau} \left(\frac{L_{plateau}}{t_{plateau} - t_{pond}} \right)^{\frac{1}{\zeta-1}} + \frac{(L_{plateau} + L_f) \eta S_{or} (K_{os} k_{rom})^{\frac{1}{\zeta-1}}}{\zeta - 1} \left(\frac{\zeta}{\eta(1 - S_w - S_{ar} - S_{or})} \right)^{\frac{\zeta}{\zeta-1}} \right)^{\zeta-1}} \quad (3.28)$$

Como no presente estudo não há fluxo de água no meio poroso, os constituintes do NAPL se movem junto com o avanço da frente de saturação.

O desenvolvimento das equações de fluxo e transporte deste modelo, bem como as hipóteses, pode ser encontrado na tese de doutorado de Weaver (1988), nos manuais do modelo (Weaver *et al.*, 1994 e Charbeneau *et al.*, 1995) e em Charbeneau (2000).

Como anteriormente mencionado, a planilha de simulação da infiltração do NAPL desenvolvida por Charbeneau (2000) foi adaptada para se poder efetuar o cálculo do balanço de massa para os ensaios de coluna de laboratório.

O balanço de massa para gasolina pura é realizado, primeiramente, determinando-se o volume de gasolina que infiltrou para a condição de contorno com carga constante durante certo intervalo de tempo, através das Equações 3.29 e 3.30. Desta forma, sabe-se que todo o meio poroso neste período, dentro de uma área contaminada até a profundidade L_{pond} está com saturação máxima de NAPL, S_{om} , e tem-se:

$$\theta = \frac{V_{NAPL_INFILT}}{V_{total}} = \eta S_{om} \quad (3.29)$$

onde o volume de NAPL infiltrado é dado por V_{NAPL_INFILT} e o volume total de material contaminado até a profundidade L_{pond} em uma área determinada, que neste estudo será a da coluna de ensaio, é dado por V_{total} . Este último é determinado multiplicando-se L_{pond} pela área transversal da coluna, A_{COLUNA} .

$$V_{NAPL_INFILT} = \eta S_{om} V_{total} \quad ; \quad V_{total} = L_{pond} A_{COLUNA} \quad (3.30)$$

Em seguida, determina-se a massa de gasolina infiltrada através da Equação 3.31.

$$M_{NAPL_INFILT} = V_{NAPL_INFILT} \rho_o \quad (3.31)$$

A massa de benzeno contida na gasolina infiltrada é estimada por meio da relação entre a concentração de benzeno na gasolina, C_{BENZ_NAPL} e o volume de NAPL como apresentada na Equação 3.32.

$$M_{BENZ_INFILT} = C_{BENZ_NAPL} V_{NAPL_INFILT} ; \quad C_{BENZ_NAPL} = f_{BENZ_NAPL} \rho_o \quad (3.32)$$

onde f_{BENZ_NAPL} é a fração mássica de constituinte (benzeno) presente na fase NAPL.

Para o cálculo da massa de NAPL e constituinte retida na coluna, após a drenagem do contaminante pela base da coluna, determina-se a duração do ensaio, que compreende o instante desde a injeção do NAPL até o especificado para o fim da drenagem.

Neste período de ensaio, a frente de saturação pode passar da base da coluna e, conseqüentemente, o perfil de saturação será determinado para uma

região fora da coluna, ou seja, o ar. Para não considerar uma saturação de NAPL, S_o , nesta região, delimita-se que a profundidade para o cálculo é igual à altura da coluna, H_{COLUNA} .

O cálculo da massa de NAPL na coluna é realizado dividindo-se a parte da coluna preenchida com material poroso em pequenos segmentos com volume $V_{SEGMENTO}$, de altura Δz e determina-se a saturação através da Equação 3.7 para o ponto $z+\Delta z/2$ em cada um dos volumes como na

Figura 3.6. Conhecendo-se a porosidade, η , e a saturação de NAPL é possível através da Equação 3.34 determinar o volume de NAPL retido naquele segmento, ΔV_{NAPL_RETIDO} .

$$\theta = \frac{\Delta V_{NAPL_RETIDO}}{V_{SEGMENTO}} = \eta S_o \quad (3.33)$$

$$\Delta V_{NAPL_RETIDO} = \eta S_o V_{SEGMENTO} \quad (3.34)$$

Para determinar o volume de NAPL retido na coluna, V_{NAPL_RETIDO} , somam-se todos os ΔV_{NAPL_RETIDO} da superfície até a base da coluna.

$$V_{NAPL_RETIDO} = \sum_{z=0}^{z=H_{COLUNA}} \Delta V_{NAPL_RETIDO} \quad (3.35)$$

A massa de NAPL retida na coluna, M_{NAPL_RETIDA} , é determinada multiplicando-se a densidade do NAPL pelo volume retido na coluna.

$$M_{NAPL_RETIDA} = V_{NAPL_RETIDO} \rho_o \quad (3.36)$$

A massa de benzeno retida na coluna na fase NAPL, M_{BENZ_NAPL} , é estimada por meio da relação entre a concentração de benzeno no NAPL, C_{BENZ_NAPL} , e o volume de NAPL retido na coluna, V_{NAPL_RETIDO} , como apresentada na Equação 3.37.

$$M_{BENZ_NAPL} = C_{BENZ_NAPL} V_{NAPL_RETIDO} \quad (3.37)$$

A massa de benzeno dissolvida em um volume de água inicial, V_w , presente no meio poroso de volume igual a V_{COLUNA} , é determinada

considerando-se que foi atingido o equilíbrio entre as concentrações do constituinte na água e no NAPL, através da Equação 3.38. Ou seja, é a solubilidade do constituinte presente em uma mistura, $C_{B,GAS}$ (Equação 2.19), multiplicada pelo V_w .

$$M_{BENZ_DISSOLV} = C_{B,GAS} V_w ; V_w = \eta S_w V_{COLUNA} \quad (3.38)$$

Então, a massa de constituinte retida na coluna, M_{BENZ_RETIDA} , é determinada pela soma dos resultados das Equações 3.37 e 3.38.

$$M_{BENZ_RETIDA} = M_{BENZ_NAPL} + M_{BENZ_DISSOLV} \quad (3.39)$$

As massas de NAPL e de constituinte drenadas são determinadas pela diferença entre a que infiltrou e a que ficou retida na coluna sob a forma de saturação residual e dissolvida na água do solo.

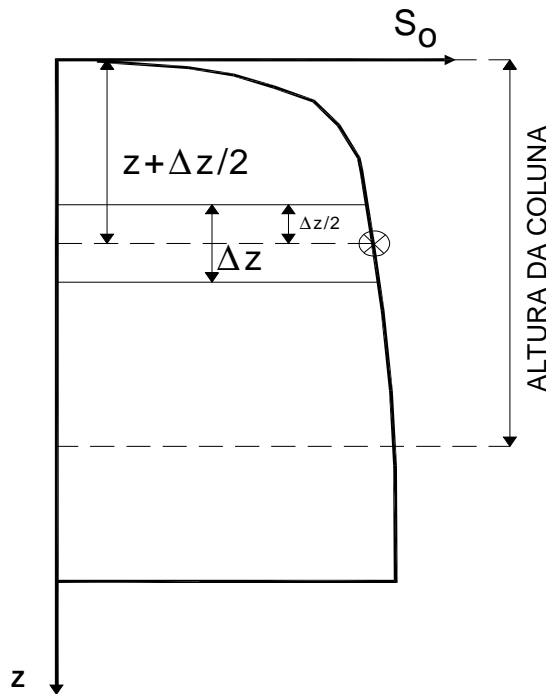


Figura 3.6- Visualização do procedimento de cálculo das massas de NAPL e constituinte retidas na coluna após a drenagem do contaminante.

3.3 Implementação de um modelo para gasolina com etanol

Os modelos existentes, assim como o HSSM, não considerarem o efeito de co-solvência do etanol no comportamento da gasolina, foi desenvolvido um modelo simplificado para considerar este efeito e adaptado em uma planilha do Excel (Charbeneau, 2000) para a simulação de infiltração de NAPL, como nos ensaios de coluna, que são de interesse no presente estudo. O modelo tem o objetivo de simular o comportamento da gasolina com etanol de forma aproximada considerando o efeito de co-solvência e a redução nas tensões interfacial e superficial.

Portanto, para considerar a adição de etanol na gasolina, empregou-se o modelo de co-solvência e o diagrama ternário de fases proposto por Oliveira (1997) e apresentado na Figura 2.19. O diagrama, assim como os resultados obtidos por Kowles e Powers (1997), mostrados nas Figuras 2.20 e 2.21, também foram utilizados para determinar o efeito da presença de etanol na água nas tensões interfacial (gasolina-água) e superficial (água-ar).

Como principal hipótese assumida neste modelo, pode-se citar a migração instantânea do etanol para a água presente no solo. Esta se baseou no fato de que o etanol é altamente hidrofílico e se dissolve preferencialmente na água ao contrário dos hidrocarbonetos de petróleo, que são hidrofóbicos (Powers e McDowell, 2003).

A segunda hipótese é a consideração de que em um volume unitário do meio poroso, as fases presentes (água e gasolina) preenchem todo o espaço do poro e entram instantaneamente em equilíbrio. O etanol ao se dissolver na água presente no meio poroso, como já foi explicado no item 2.5.2, aumenta a saturação da fase aquosa, aumenta a solubilidade dos constituintes da gasolina e reduz as tensões interfacial e superficial, que por sua vez alteram as forças capilares, permitindo que parte da fase aquosa drene do meio. O volume de água drenado após a injeção da gasolina com etanol foi determinado através dos resultados dos ensaios de coluna, que serão apresentados no Capítulo 4.

A seguir, apresenta-se um exemplo para determinar a influência do etanol nas propriedades físico-químicas da gasolina e do constituinte benzeno, ou seja, o efeito de co-solvência.

Primeiramente, é necessário calcular a fração de etanol na fase aquosa, f_c e a fração molar de etanol na fase aquosa, X . Para um solo com porosidade, η , de 0,38; saturação de água, S_w , igual a 7,05%, por exemplo, e o restante do poro

ocupado pela gasolina com 20% de etanol na sua composição, tem-se que 18,59% do volume do poro é de etanol e 74,36% é de gasolina.

A partir das Equações 3.40 e 3.41, conhecendo-se os parâmetros antes mencionados e as densidades dos fluidos, é possível determinar a massa de cada componente presente no meio poroso e a sua porcentagem em peso. Supondo que as densidades da gasolina, do etanol e da água sejam respectivamente iguais a 0,7727 Mg/m³, 0,7845 Mg/m³ e 1,0 Mg/m³ tem-se que:

$$\theta_i = \eta S_i = \frac{V_i}{V_t} \quad (3.40)$$

$$M_i = \rho_i V_i \quad (3.41)$$

As massas de água, etanol e gasolina são respectivamente 0,027 g, 0,055 g e 0,22 g. Com a Equação 3.41 calculam-se as porcentagens em peso, %P_i, para cada componente: 8,89% para a água, 72,67% para a gasolina e 18,44% para o etanol e entra no diagrama ternário (Figura 3.7).

$$\% P_i = \frac{M_i}{M_t} \quad (3.42)$$

Conhecidas as porcentagens em peso, é possível determinar no diagrama ternário de fases onde se encontra o ponto de equilíbrio da mistura (Ponto A). Como explicado no item 2.5.1, determinam-se as composições das fases aquosa e orgânica e as massas das mesmas. A massa da fase aquosa (0,099 g) é calculada multiplicando-se a massa total da mistura (0,30 g) pelo comprimento entre o ponto x e o ponto de equilíbrio (2,4 cm) e dividindo pelo comprimento entre os pontos x e y (7,3 cm). A massa da fase orgânica (0,206 g) é determinada da mesma forma, porém mede-se o comprimento entre o ponto y e o ponto de equilíbrio da mistura (5,0 cm).

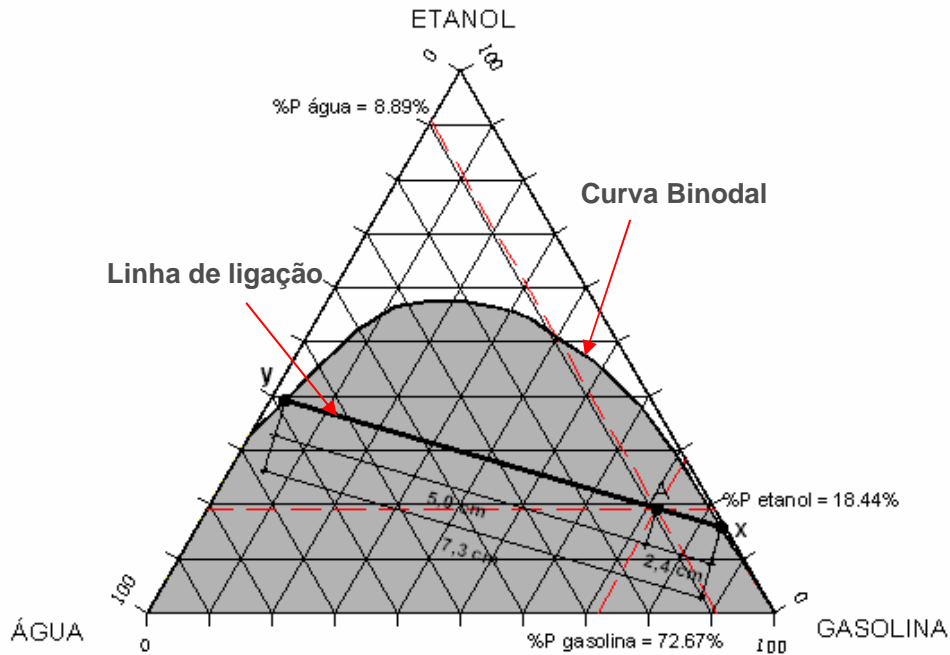


Figura 3.7- Diagrama ternário de fases esquemático para o exemplo de cálculo apresentado.

Esses valores permitem determinar o volume da fase aquosa e o volume de etanol presente nessa fase utilizando as Equações 3.42 e 3.43. O volume de etanol para o exemplo citado é igual a 0,084 cm³ e o volume da fase aquosa é 0,119 cm³. Este último é determinado somando-se o volume da água (0,026cm³), do etanol (0,084 cm³) e da gasolina (0,009cm³) presente nessa fase.

$$V_e = \frac{\% P_e}{\rho_e} M_{F.A.} \quad (3.43)$$

$$V_{F.A.} = \frac{\% P_w}{\rho_w} M_{F.A.} + \frac{\% P_e}{\rho_e} M_{F.A.} + \frac{\% P_o}{\rho_o} M_{F.A.} \quad (3.44)$$

A fração em volume de etanol na fase aquosa, $f_c = 0,706$, é determinada dividindo-se o volume de etanol nesta fase pelo volume total a partir da seguinte relação:

$$f_c = \frac{V_e}{V_{F.A.}} \quad (3.45)$$

Com f_c é possível calcular o aumento na solubilidade devido ao efeito de co-solvência com a Equação 2.28 apresentada no item 2.5. Ainda, para determinar o efeito do etanol na tensão interfacial, calcula-se a fração molar de etanol na fase aquosa, X (0,48), e substitui-se na equação de ajuste dos dados experimentais apresentados na Figura 2.22. Para o cálculo da fração molar é necessário conhecer os pesos moleculares dos compostos. O peso molecular da água, da gasolina e do etanol são respectivamente 18 g/mol, 101 g/mol e 46,06 g/mol. A fração molar é igual ao número de mols de etanol (0,0014) na mistura dividido pelo número de mols total (0,0030).

Finalmente, observou-se que a solubilidade do benzeno para as condições anteriormente explicadas, teve um aumento de 28 vezes, de 1750 mg/L para 49925g/L. A tensão interfacial por sua vez, reduziu de 21,8 mN/m para 2,08 mN/m. A tensão superficial da água reduz de 65 para 25 mN/m segundo os resultados apresentados na Figura 2.21 (Kowles e Powers, 1997).

Então, com a nova solubilidade do benzeno e a variação nas tensões interfacial e superficial é possível iniciar a simulação do vazamento de gasolina com etanol utilizando a planilha do Excel com o modelo de infiltração do NAPL.

A adaptação da planilha de simulação da infiltração do NAPL, desenvolvida por Charbeneau (2000) para considerar a adição de etanol na gasolina, possibilita variar a tensão superficial da água em função do teor de etanol na fase aquosa, que era previamente considerada nas equações como 65 dinas/cm. Ainda, pode-se especificar o volume de água drenado devido ao aumento de saturação da fase aquosa e da redução da tensão interfacial em função da migração do etanol da gasolina para a água presente no solo. Também, como anteriormente mencionado, foi adicionado o cálculo do balanço de massa tanto para a gasolina como para o constituinte. Então, devido à drenagem da fase aquosa dos poros e, conseqüentemente, a drenagem de constituintes dissolvidos, tem-se que levar em conta esse fato no balanço de massa.

Primeiramente deve-se estimar o volume de água que foi drenado, V_{w_DREN} , após a infiltração da gasolina com etanol e determinar a redução na saturação de água na coluna, S'_{w_DREN} , através da relação $\theta_i = \eta \cdot S_i$, que resulta na Equação 3.46. A partir deste valor pode-se inferir a saturação de água que permaneceu na coluna, S'_w , através da Equação 3.43. A saturação de água drenada, no

presente trabalho, foi determinada através dos resultados da análise química, que fornecem o teor de água na fase aquosa e orgânica, definidas respectivamente por $W_{\text{ÁGUA F.A.}}$ e $W_{\text{ÁGUA F.O.}}$.

$$S_{w_DREN} = \frac{V_{w_DREN}}{\eta V_{COLUNA}} \quad (3.46)$$

tal que:

$$V_{w_DREN} = W_{\text{ÁGUA F.A.}} + W_{\text{ÁGUA F.O.}} \quad (3.47)$$

Então, tem-se:

$$S'_w = S_w - S_{w_DREN} \quad (3.48)$$

Conhecendo-se S'_w , pode-se determinar o volume de água que ficou na coluna, V'_w , após a drenagem empregando-se a Equação 3.49.

$$V'_w = \eta S'_w V_{COLUNA} \quad (3.49)$$

Assim, a massa de benzeno dissolvida que saiu na fase aquosa drenada da coluna é determinada pela Equação 3.50.

$$M_{BENZ_F.A} = \eta S_{w_DREN} V_{COLUNA} C_{B,GAS} \quad (3.50)$$

Já a massa de benzeno dissolvida água que permaneceu nos poros é dada pela Equação 3.51.

$$M'_{BENZ_DISSOLV} = C_{B,GAS} V'_w \quad (3.51)$$

A massa de benzeno presente na gasolina retida na coluna é determinada com a Equação 3.52,

$$M'_{BENZ_NAPL} = V_{NAPL_RETIDO} C'_{B,GAS} \quad (3.52)$$

tal que a concentração de benzeno na fase NAPL reduziu em função da dissolução do constituinte para a água retida no solo e drenada da coluna, sendo esta determinada por meio da Equação 3.53.

$$C'_{BENZ_NAPL} = \frac{M_{BENZ_INFILT} - M'_{BENZ_DISSOLV} - M_{BENZ_F.A.}}{V_{NAPL_INFILT}} \quad (3.53)$$

Portanto, a massa de benzeno retida na coluna quando se injeta gasolina com etanol é determinada pela Equação 3.54.

$$M'_{BENZ_RETIDA} = M'_{BENZ_DISSOLV} + M'_{BENZ_NAPL} \quad (3.54)$$

A massa de NAPL retida na coluna após a drenagem é determinada do mesmo modo que foi apresentado para gasolina pura. Já as massas de NAPL e de constituinte drenadas são determinadas pela diferença entre a que infiltrou e a que ficou retida na coluna sob a forma de saturação residual e dissolvida na água do solo.