

5 Apresentação e discussão dos resultados

5.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados os resultados dos ensaios de coluna, das análises químicas e das retro-análises realizadas com o modelo de infiltração (HSSM) para gasolina pura (sem etanol) e comercial brasileira (com etanol). Também, é apresentada uma discussão de todos os resultados obtidos no presente estudo.

As análises químicas tiveram como objetivo fornecer as concentrações dos constituintes BTEX, água e etanol na gasolina de entrada bem como nos efluentes dos ensaios de coluna. O enfoque nos hidrocarbonetos aromáticos do grupo BTEX se deu por estes serem altamente tóxicos e devido à sua grande mobilidade no meio ambiente, alta solubilidade na água e, conseqüentemente, serem os mais encontrados no lençol freático. Portanto, estes constituintes são considerados os de maior importância do ponto de vista ambiental quando ocorre uma contaminação com gasolina como a estudada no presente trabalho.

5.2 Resultados dos ensaios de coluna

Como anteriormente mencionado, foram realizados 7 ensaios, dos quais 2 foram feitos com gasolina pura e 5 com gasolina comercial, que teoricamente contém 20% de etanol na sua composição. A gasolina com etanol foi comprada no posto BR, em frente ao Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES), pois se confia na procedência da mesma e a fim de evitar erros no estudo em função de uma eventual adulteração na sua composição química. Um dos ensaios de gasolina com etanol foi realizado somente para avaliar qualitativamente o processo de separação de fases durante a infiltração, que foi possível com o uso de corantes. Este último e o ensaio 4 foram realizados com uma amostra de gasolina com etanol diferente da utilizada nos ensaios 1, 2 e 3, pois a primeira amostra havia se esgotada nos testes iniciais.

De acordo com os procedimentos dos ensaios de coluna em laboratório apresentados no Capítulo 4, obtém-se o peso de material (esferas de vidro) e de água dentro da coluna e as dimensões da mesma (Tabela 5.1) para calcular os índices físicos como: peso específico seco (γ_d), porosidade (η), índice de vazios (e) e saturação média de água (S_w). Estes foram determinados antes de cada ensaio de contaminação e estão apresentados na Tabela 5.2. Na mesma, pode-se observar que a metodologia dos ensaios utilizada fez com que se conseguisse uma boa repetitividade.

Tabela 5.1- Volume total de material granular e volume de água inicial na coluna.

	ENSAIOS	V _{material total} (cm ³)	V _{água inicial} (cm ³)
GASOLINA PURA	ENSAIO 1	1305,39	25,39
	ENSAIO 2	1305,39	27,82
GASOLINA COM ETANOL	ENSAIO 1	1298,52	35,03
	ENSAIO 2	1305,39	36,15
	ENSAIO 3	1305,39	25,02
	ENSAIO 4	1305,39	33,17

Tabela 5.2- Índices físicos do meio poroso determinados para cada ensaio de coluna.

	ENSAIOS	Índices físicos			
		γ_d (kN/m ³)	e	η	S_w (%)
GASOLINA PURA	ENSAIO 1	14,79	0,63	0,39	5,05
	ENSAIO 2	14,78	0,62	0,38	5,56
GASOLINA COM ETANOL	ENSAIO 1	14,80	0,62	0,38	7,05
	ENSAIO 2	14,72	0,63	0,39	6,96
	ENSAIO 3	14,94	0,60	0,38	5,09
	ENSAIO 4	14,79	0,62	0,38	6,64

Em todos os ensaios foi introduzido um volume de 500 cm³ de gasolina com permeâmetro para a execução dos mesmos e, portanto, o volume de gasolina retido é igual ao injetado menos o drenado, que é o efluente coletado na proveta colocada sob a coluna. O volume do efluente nos ensaios de gasolina pura e com etanol é anotado no fim do ensaio para se efetuar o balanço de massa dos constituintes BTEX, etanol e água nas fases aquosa e orgânica

(Tabela 5.3). Os resultados mostrados nesta tabela estão apresentados em forma de gráficos nas Figuras 5.1 e 5.2.

Como as fases aquosa (F.A.) e orgânica (F.O.) formam fases separadas e possuem densidades diferentes é possível determinar visualmente o volume de cada uma destas fases na proveta como apresentado anteriormente na Figura 4.12.

Tabela 5.3- Volumes medidos dos efluentes coletados na proveta.

	ENSAIOS	V _{EFLUENTE} (cm ³)	V _{F.A.} (cm ³)	V _{F.O.} (cm ³)
GASOLINA PURA	ENSAIO 1	396,00	*	*
	ENSAIO 2	418,00	*	*
GASOLINA COM ETANOL	ENSAIO 1	407,00	87,00	320,00
	ENSAIO 2	407,00	90,00	317,00
	ENSAIO 3	415,00	85,00	330,00
	ENSAIO 4	395,00	100,00	295,00

* Não ocorre separação de fase

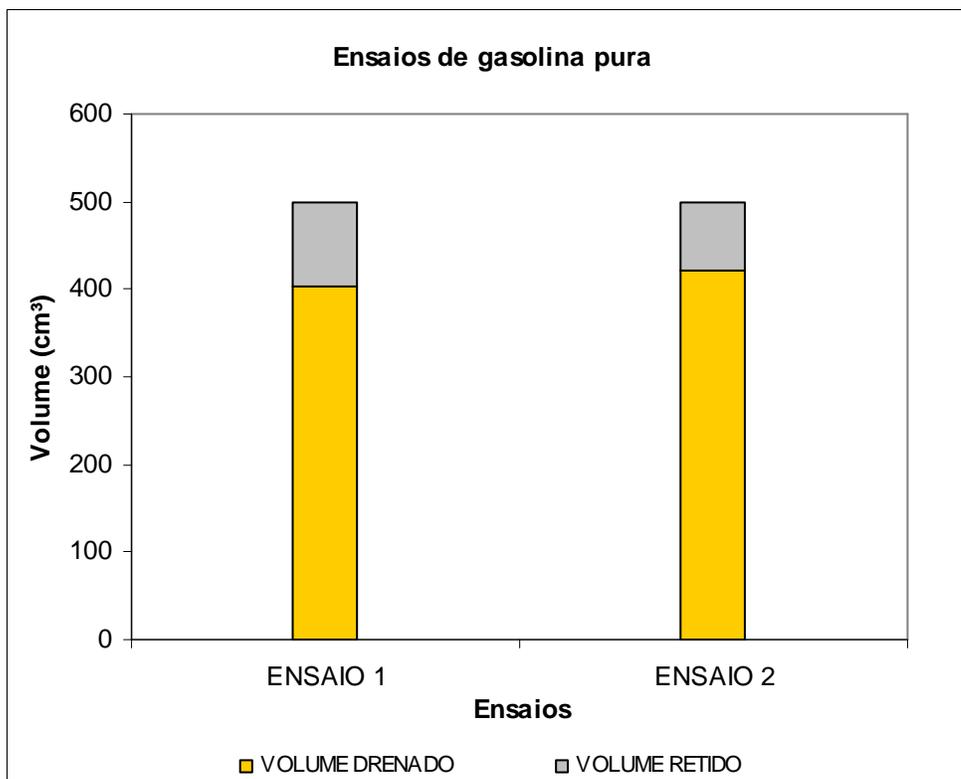


Figura 5.1- Volumes medidos nos ensaios de gasolina pura.

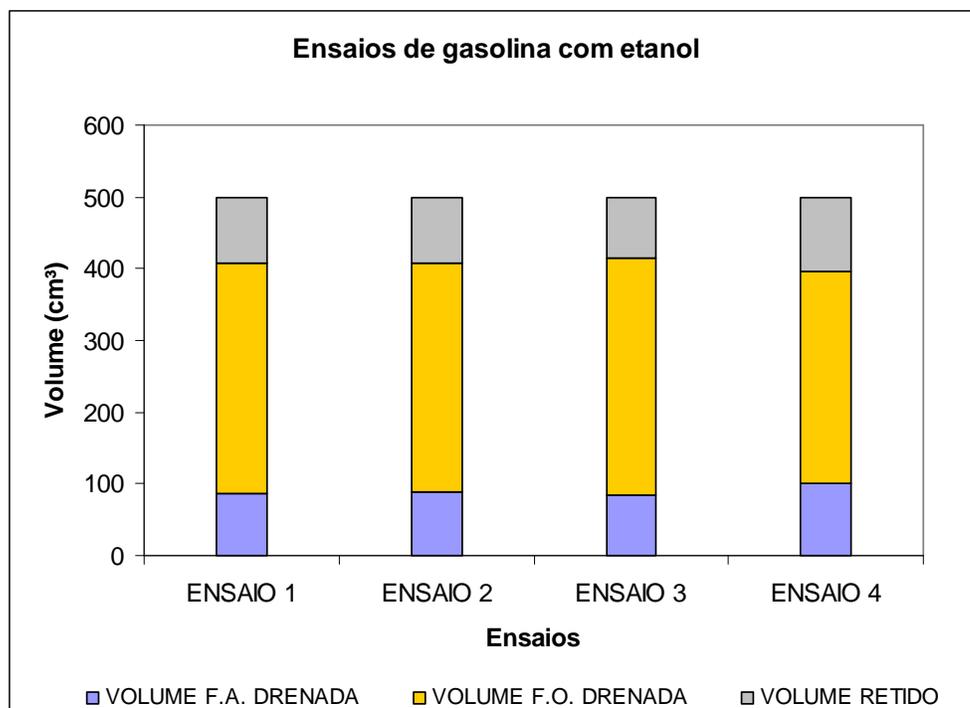


Figura 5.2- Volumes medidos nos ensaios de gasolina com etanol.

Os resultados das análises químicas para a determinação dos teores de água e etanol no efluente dos ensaios de coluna estão apresentados na Tabela 5.4, sendo os teores de água nas fases aquosa e orgânica representados respectivamente por $W_{F.A.}$ e $W_{F.O.}$. O teor de etanol nas fases aquosa e orgânica é indicado por $E_{F.A.}$ e $E_{F.O.}$. Os autores Lago (2004) e Österreicher *et al.* (2007) também encontraram uma pequena fração de água presente na fase orgânica ($224,7 \pm 17,47$ ppm). Já para os ensaios com gasolina contendo etanol, as frações encontradas de água no efluente são maiores.

Tabela 5.4- Teores de água e etanol nas fases aquosa e orgânica drenadas.

	ENSAIOS	$W_{F.A.}$	$W_{F.O.}$	$E_{F.A.}$	$E_{F.O.}$
GASOLINA PURA	ENSAIO 1	*	*	*	*
	ENSAIO 2	*	177 ppm	*	*
GASOLINA COM ETANOL	ENSAIO 1	45,00%	0,10%	53,74%	2,10%
	ENSAIO 2	36,10%	0,10%	61,31%	2,40%
	ENSAIO 3	35,60%	0,13%	60,67%	2,90%
	ENSAIO 4	31,90%	0,10%	64,29%	2,40%

* Não foi detectado pela análise química

Conhecendo-se a saturação de água antes da injeção de gasolina pura na coluna e o volume de gasolina retido, que é dado pela diferença entre o volume injetado e o drenado, é possível determinar a saturação de gasolina pura retida na coluna (S_{GAS}) no final do ensaio. Somando-se esta última com a saturação de água, tem-se a saturação total de líquidos retida (S_{TOTAL}) no meio poroso após o fim do ensaio. Como nestes ensaios verificou-se que o teor de água drenado é muito reduzido (da ordem de ppm), adotou-se para a modelagem numérica que o volume de água drenado é nulo.

No ensaio de gasolina com etanol é necessário conhecer o teor de água nas fases aquosa e orgânica drenadas da coluna para estimar a saturação de água que ficou retida no meio poroso (S'_w) e a saturação total de líquidos (S_{TOTAL}) no fim do ensaio. O parâmetro S'_w é determinado pela diferença entre o volume de água no início do ensaio e o drenado em ambas as fases. Portanto, multiplicando-se o teor de água presente nas fases aquosa e orgânica pelo volume drenado de cada uma destas fases, pode-se determinar o volume de água drenado em ambas as fases e, assim, calcular a saturação de água retida.

O volume de água drenado nas fases aquosa e orgânica está apresentado na Tabela 5.5.

Tabela 5.5- Volume de água drenado na fase aquosa (F.A.), orgânica (F.O.) e total.

	ENSAIOS	$V_{\text{ÁGUA F.A.}}$ (cm^3)	$V_{\text{ÁGUA F.O.}}$ (cm^3)	$V_{\text{ÁGUA DREN TOTAL}}$ (cm^3)
GASOLINA COM ETANOL	ENSAIO 1	34,62	0,24	34,86
	ENSAIO 2	28,03	0,24	28,27
	ENSAIO 3	26,42	0,32	26,74
	ENSAIO 4	27,32	0,24	27,56

A partir do volume total de água drenado ($V_{\text{ÁGUA DREN TOTAL}}$), pode-se estimar a saturação de água retida na coluna ao final dos ensaios 1, 2, 3 e 4 de gasolina com etanol, conforme apresentada na tabela a seguir.

Tabela 5.6- Saturação de água, gasolina e total de líquidos retidos na coluna ao final dos ensaios.

	ENSAIOS	S' _w (%)	S _{GAS} (%)	S _{TOTAL} (%)
GASOLINA PURA	ENSAIO 1	5,05	20,68	25,73
	ENSAIO 2	5,56	15,60	21,16
GASOLINA COM ETANOL	ENSAIO 1	0,03	18,73	18,76
	ENSAIO 2	1,57	18,47	20,04
	ENSAIO 3	0,00	17,29	17,29
	ENSAIO 4	1,12	18,21	19,33

A partir dos resultados mostrados na tabela acima, pode-se dizer que o fluxo de gasolina com etanol nas colunas altera a saturação de água inicial no meio, como consequência da partição do etanol para a água, formando uma fase aquosa com maior saturação e redução da tensão interfacial. Estes ensaios mostraram que ocorre a drenagem da água presente no meio poroso, como descrito por Powers e McDowell (2001), Lago (2004) e Österreicher *et al.* (2007).

As densidades da gasolina pura e com etanol foram determinadas no Laboratório de Química da PUC-Rio e são respectivamente 0,7727 Mg/m³ e 0,7529 Mg/m³. De posse desses valores, foi possível estimar a massa das fases orgânica e aquosa. A massa da fase orgânica é determinada multiplicando-se a densidade da gasolina com etanol pelo volume drenado da fase orgânica. Este cálculo é feito da mesma forma para determinar a massa da fase aquosa, porém, a densidade desta fase é aproximada pela relação teor de água nesta fase vezes a densidade da água (0,996 Mg/m³) mais o teor de etanol vezes a densidade do etanol (0,7894 Mg/m³).

Os resultados das análises químicas para determinar a fração dos constituintes BTEX nas gasolinas injetadas e nos efluentes estão mostrados na Tabela 5.7. Como anteriormente explicado, o efluente do ensaio de gasolina com etanol apresenta as fases aquosa e orgânica.

Tabela 5.7- Fração e massa de BTEX na gasolina pura injetada e no efluente.

	INJETADA			EFLUENTE		
	ENSAIO 1	ENSAIO 2	MÉDIA	ENSAIO 1	ENSAIO 2	MÉDIA
Massa total (g)	386,4	386,4	386,4	311,4	326,1	318,7
Benzeno (%)	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
Benzeno (g)	3,09	3,09	3,09	2,49	2,61	2,55
Tolueno (%)	4,30	4,40	4,35	4,50	4,50	4,50
Tolueno (g)	16,61	17,00	16,81	14,01	14,67	14,34
Etil benzeno (%)	1,70	1,60	1,65	1,60	1,60	1,60
Etil benzeno (g)	6,57	6,18	6,37	4,98	5,22	5,10
m e p-xilenos (%)	5,20	5,10	5,15	5,00	5,00	5,00
m e p-xilenos (g)	20,09	19,70	19,90	15,57	16,30	15,94
o-xileno (%)	2,10	2,10	2,10	2,10	2,10	2,10
o-xileno (g)	8,11	8,11	8,11	6,54	6,85	6,69

A partir da diferença entre a massa de constituinte na gasolina injetada e a no efluente, pode-se inferir a massa retida dos constituintes. A retenção dos constituintes na coluna ocorre devido à solubilização destes na água presente no meio poroso e à porcentagem que fica retida na própria gasolina sob a forma de saturação residual como consequência das forças capilares. Na

Tabela 5.8 estão apresentadas as porcentagens retidas em relação à massa injetada e as massas retidas dos constituintes BTEX. Um resumo dos dados apresentados nesta tabela é mostrado na Figura 5.3.

Tabela 5.8- Fração e massa retida de BTEX na coluna nos ensaios com gasolina pura.

	ENSAIO 1	ENSAIO 2	MÉDIA
Benzeno (%)	19,40	15,60	17,50
Benzeno (g)	0,600	0,482	0,541
Tolueno (%)	15,65	13,68	14,66
Tolueno (g)	2,600	2,326	2,463
Etil benzeno (%)	24,14	15,60	20,00
Etil benzeno (g)	1,586	0,964	1,275
m e p-xilenos (%)	22,50	17,25	19,90
m e p-xilenos (g)	4,520	3,400	3,960
o-xileno (%)	19,40	15,60	17,50
o-xileno (g)	1,574	1,266	1,420

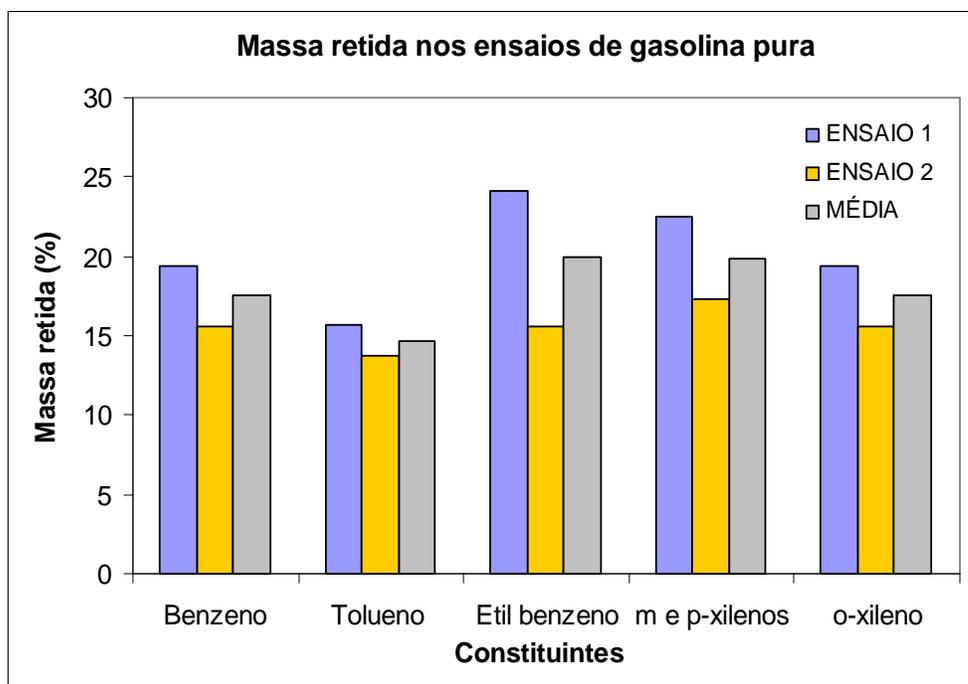


Figura 5.3- Massa retida dos constituintes BTEX no meio poroso nos 2 ensaios com gasolina pura e a média.

Nota-se na Figura 5.3 que a porcentagem retida dos constituintes teve uma pequena variação de um ensaio para outro e que em média os xilenos (m, p e o) se somados, foram os que ficaram mais retidos nos ensaios de coluna. No entanto, os resultados mostram uma variação maior para o constituinte Etil Benzeno.

Os resultados das análises químicas da gasolina contendo etanol, dos 4 ensaios de coluna, estão apresentados a seguir. Para cada ensaio foi feita a análise de uma amostra coletada da gasolina injetada na coluna e do efluente para determinar a concentração dos constituintes BTEX e de etanol. As concentrações de BTEX na gasolina de entrada mostram-se na Tabela 5.9. Nestes ensaios ocorre uma separação do etanol da gasolina para a água, formando uma fase orgânica e outra aquosa, cujas concentrações de BTEX se indicam nas Tabelas 5.10 e 5.11 respectivamente.

É importante realçar que o ensaio 4 foi realizado com uma gasolina comprada posteriormente e, conseqüentemente, apresenta concentrações um pouco distintas dos primeiros ensaios. Portanto, este ensaio não será considerado na análise quantitativa do presente estudo como também na média dos ensaios.

Tabela 5.9- Concentração de BTEX e etanol na gasolina injetada.

	ENTRADA				
	ENSAIO 1	ENSAIO 2	ENSAIO 3	ENSAIO 4	MÉDIA
Massa total (g)	376,45	376,45	376,45	376,45	376,45
Benzeno (%)	0,60	0,55	0,58	0,60	0,58
Benzeno (g)	2,26	2,07	2,16	2,26	2,16
Tolueno (%)	4,80	4,60	4,70	3,80	4,70
Tolueno (g)	18,07	17,32	17,69	14,31	17,69
Etil benzeno (%)	1,60	1,60	1,60	1,40	1,60
Etil benzeno (g)	6,02	6,02	6,02	5,27	6,02
m e p-xilenos (%)	5,40	5,40	5,40	4,40	5,40
m e p-xilenos (g)	20,33	20,33	20,33	16,56	20,33
o-xileno (%)	2,00	2,00	2,00	1,70	2,00
o-xileno (g)	7,53	7,53	7,53	6,40	7,53
Etanol (%)	16,80	16,80	16,80	18,30	16,80
Etanol (g)	63,24	63,24	63,24	68,89	63,24

Tabela 5.10- Concentração de BTEX, etanol e água na fase orgânica.

	FASE ORGÂNICA				
	ENSAIO 1	ENSAIO 2	ENSAIO 3	ENSAIO 4	MÉDIA
Massa total (g)	240,93	238,67	248,46	222,11	242,68
Benzeno (%)	0,70	0,70	0,70	0,80	0,70
Benzeno (g)	1,69	1,67	1,74	1,78	1,70
Tolueno (%)	5,70	5,60	5,40	4,80	5,57
Tolueno (g)	13,73	13,37	13,42	10,66	13,51
Etil benzeno (%)	2,00	2,00	1,90	1,70	1,97
Etil benzeno (g)	4,82	4,77	4,72	3,78	4,77
m e p-xilenos (%)	6,70	6,40	6,20	5,50	6,43
m e p-xilenos (g)	16,14	15,27	15,40	12,22	15,61
o-xileno (%)	2,50	2,50	2,40	2,10	2,47
o-xileno (g)	6,02	5,97	5,96	4,66	5,98
Etanol (%)	2,10	2,40	2,90	2,40	2,47
Etanol (g)	5,06	5,73	7,21	5,33	6,00
Água (%)	0,10	0,10	0,13	0,10	0,11
Água (g)	0,24	0,24	0,32	0,22	0,27

Tabela 5.11- Concentração de BTEX, etanol e água na fase aquosa.

	FASE AQUOSA				
	ENSAIO 1	ENSAIO 2	ENSAIO 3	ENSAIO 4	MÉDIA
Massa total (g)	76,92	77,87	73,54	85,66	76,11
Benzeno (%)	0,1	0,20	0,30	0,30	0,20
Benzeno (g)	0,08	0,16	0,22	0,26	0,15
Tolueno (%)	0,40	0,60	0,80	0,80	0,60
Tolueno (g)	0,31	0,47	0,59	0,69	0,45
Etil benzeno (%)	0,10	0,10	0,10	0,20	0,10
Etil benzeno (g)	0,08	0,08	0,07	0,17	0,08
m e p-xilenos (%)	0,40	0,50	0,70	0,60	0,53
m e p-xilenos (g)	0,31	0,39	0,51	0,51	0,40
o-xileno (%)	0,20	0,20	0,30	0,20	0,23
o-xileno (g)	0,15	0,16	0,22	0,17	0,18
Etanol (%)	53,74	61,31	60,67	64,29	58,57
Etanol (g)	41,33	47,74	44,62	55,07	44,57
Água (%)	45,00	36,00	36,00	31,90	39,00
Água (g)	34,62	28,03	26,48	27,32	29,71

Os valores médios das concentrações dos constituintes BTEX nos três ensaios de coluna, presentes nas fases orgânica (F.O.) e aquosa (F.A.), que drenaram destes ensaios, estão apresentados na Figura 5.4. Nesta, é possível verificar que os constituintes, preferencialmente, permanecem com maior concentração na própria gasolina, ou seja, na fase orgânica. Este fato, poderia ser justificado pelo reduzido volume de água no meio poroso para solubilizar os constituintes. Na fase aquosa estão presentes os constituintes dissolvidos BTEX e outros que compõem a gasolina, o etanol e a água. Embora provavelmente outros constituintes tenham sido dissolvidos no meio poroso, somente o grupo BTEX foi analisado.

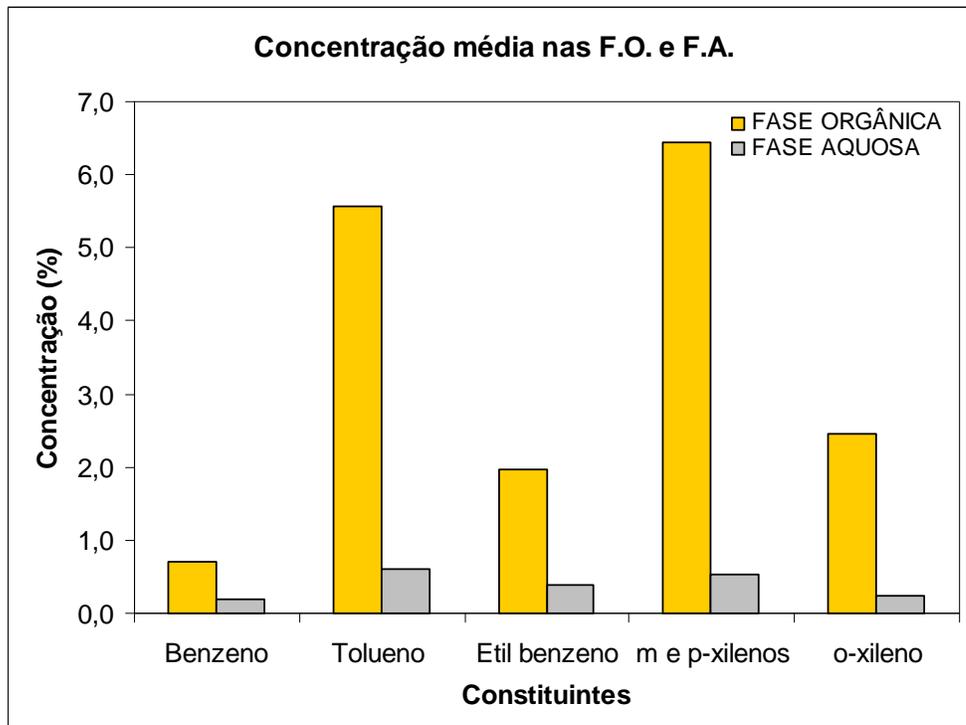


Figura 5.4- Concentração média dos constituintes BTEX nas fases orgânica e aquosa no efluente dos quatro ensaios de coluna.

As concentrações médias de etanol e água em ambas as fases destes ensaios estão apresentadas na Figura 5.5. Como apresentado na Tabela 5.9, o etanol corresponde em média a 17,18 % da gasolina injetada (500 cm³), ou seja, aproximadamente 86 cm³ de etanol, que é muito maior do que o volume médio de água inicialmente na coluna (32 cm³). Este fato justifica o etanol estar em maior porcentagem na fase aquosa do que a água, nos ensaios realizados neste trabalho. Apesar disto, a fase foi denominada de fase aquosa para estar de acordo com outros trabalhos e com o que eventualmente aconteceria em campo quando se tem maiores percentuais de água.

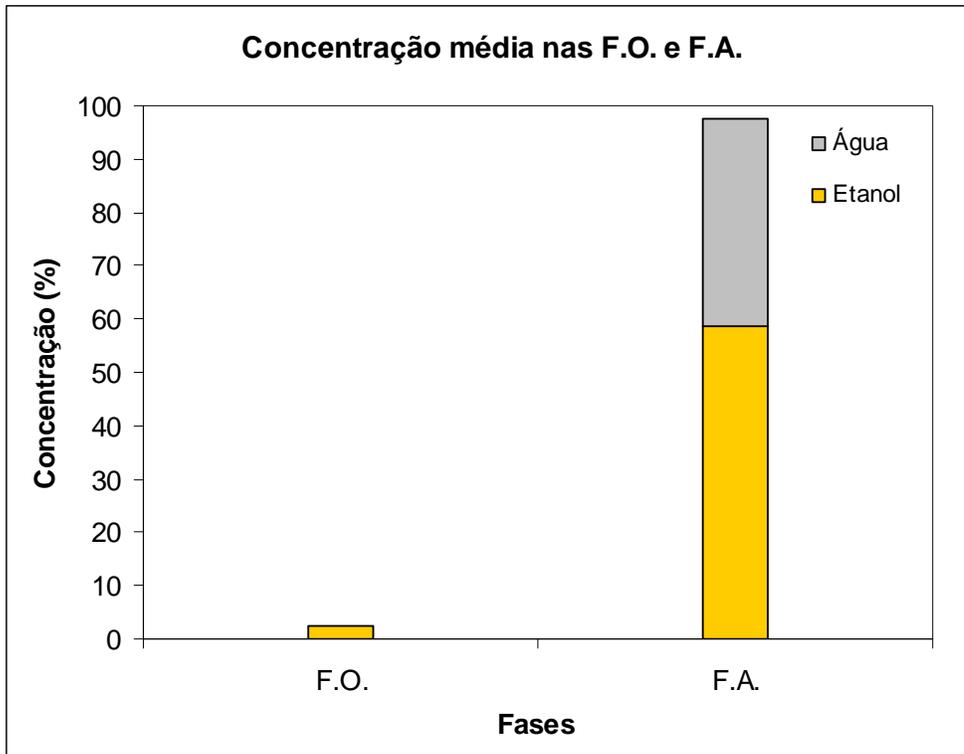


Figura 5.5- Concentração média de água e etanol nas fases orgânica e aquosa no efluente dos quatro ensaios de coluna.

Na Tabela 5.12, apresentam-se as porcentagens totais de BTEX, etanol e água presentes nas fases aquosa e orgânica drenadas dos ensaios de coluna. Estes valores são resultados da soma das massas apresentadas nas Tabelas 5.10 e 5.11 e também são mostrados em forma de gráfico na Figura 5.6. Nesta, pode-se observar que os xilenos estão em maior presença e o benzeno em menor entre os constituintes analisados no efluente.

Tabela 5.12- Concentração total no efluente constituído das fases aquosa e orgânica.

	EFLUENTE (Soma das F.A. e F.O.)				
	ENSAIO 1	ENSAIO 2	ENSAIO 3	ENSAIO 4	MÉDIA
Massa total (g)	317,85	316,54	322,00	307,76	318,80
Benzeno (%)	0,55	0,58	0,61	0,66	0,58
Benzeno (g)	1,76	1,83	1,96	2,03	1,85
Tolueno (%)	4,42	4,37	4,35	3,69	4,38
Tolueno (g)	14,04	13,83	14,01	11,35	13,96
Etil benzeno (%)	1,54	1,53	1,49	1,28	1,52
Etil benzeno (g)	4,90	4,85	4,79	3,95	4,85
m e p-xilenos (%)	5,18	4,95	4,94	4,14	5,02
m e p-xilenos (g)	16,45	15,66	15,92	12,73	16,01
o-xileno (%)	1,94	1,93	1,92	1,57	1,93
o-xileno (g)	6,18	6,12	6,18	4,84	6,16
Etanol (%)	14,60	16,89	16,09	19,62	15,86
Etanol (g)	46,39	53,47	51,83	60,40	50,56
Água (%)	10,97	8,93	8,32	8,95	9,41
Água (g)	34,86	28,27	26,80	27,55	29,98

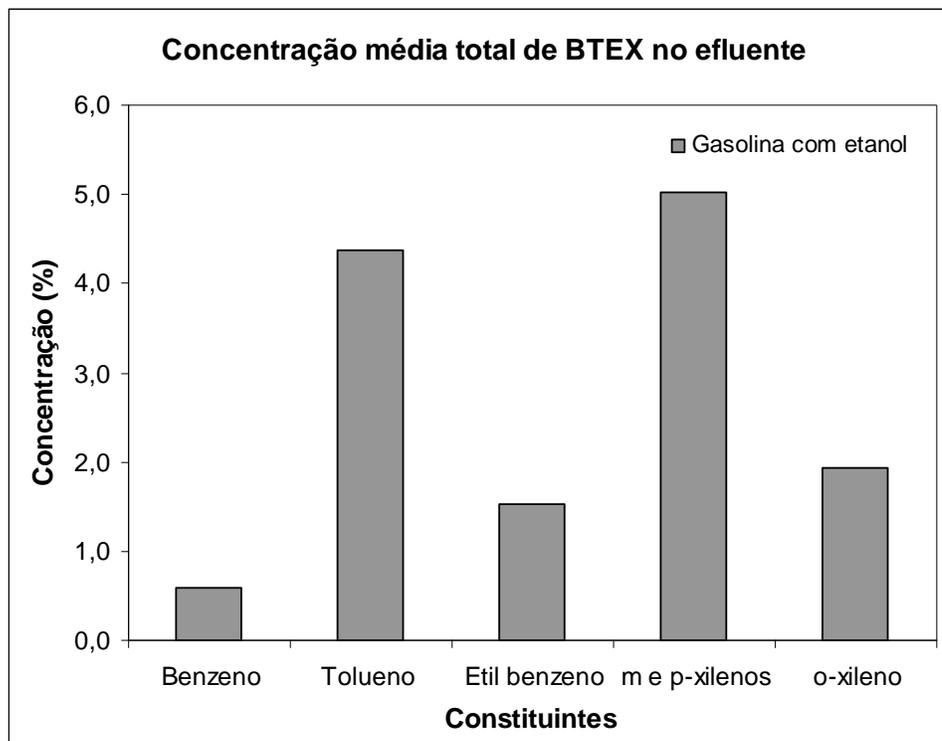


Figura 5.6- Concentração média total dos constituintes BTEX no efluente dos 3 ensaios.

As porcentagens e as massas retidas dos constituintes BTEX e de etanol na coluna em relação às frações injetadas, assim como, a média dos três ensaios estão apresentadas na tabela a seguir.

Tabela 5.13- Concentrações retidas de BTEX e etanol nos 4 ensaios.

	ENSAIO 1	ENSAIO 2	ENSAIO 3	ENSAIO 4	MÉDIA
Benzeno (%)	21,93	11,79	9,46	9,96	14,54
Benzeno (g)	0,495	0,244	0,205	0,225	0,315
Tolueno (%)	22,30	20,12	20,84	20,68	21,10
Tolueno (g)	4,029	3,484	3,688	2,959	3,734
Etil benzeno (%)	18,72	19,46	20,40	25,11	19,53
Etil benzeno (g)	1,128	1,172	1,229	1,323	1,176
m e p-xilenos (%)	19,08	22,94	21,69	23,15	21,24
m e p-xilenos (g)	3,878	4,664	4,409	3,834	4,317
o-xileno (%)	17,96	18,68	17,87	24,44	18,17
o-xileno (g)	1,352	1,407	1,345	1,564	1,368
Etanol (%)	26,64	15,45	18,05	12,33	20,05
Etanol (g)	16,850	9,772	11,418	8,493	12,680

Os valores apresentados na Tabela 5.13 estão resumidos na Figura 5.7 a seguir, que fornece a porcentagem retida dos constituintes BTEX na coluna em relação a que foi injetada. Nota-se que o comportamento dos constituintes teve uma variação significativa se for comparado cada ensaio.

Como na gasolina pura, estes ensaios também tiveram os xilenos (m, p e o-xilenos) como os mais retidos no meio poroso. Na Figura 5.7 também se apresenta a média dos três ensaios.

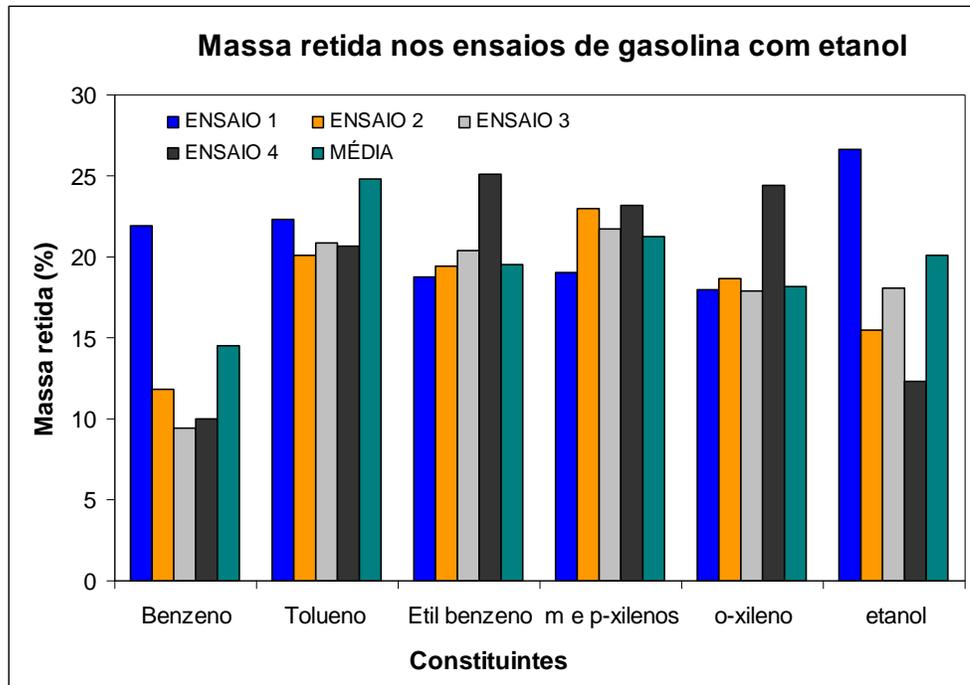


Figura 5.7- Massas retidas dos constituintes BTEX e etanol nos ensaios com gasolina contendo etanol.

Para se comparar os resultados obtidos com modelo aos experimentais, filmaram-se os ensaios de coluna e a partir da visualização destes, determinou-se o avanço da frente de saturação em função do tempo. Na seqüência, também se comparam os resultados do balanço de massa do modelo e dos ensaios de coluna. Como explicado no Capítulo 4, os corantes utilizados em um dos ensaios de gasolina com etanol (ensaio 5) possibilitaram distinguir a fase aquosa da orgânica, permitindo acompanhar o avanço da frente de saturação de gasolina e da drenagem da fase aquosa, após a separação. Na Figura 5.8 se apresenta o avanço da frente de saturação nos ensaios com gasolina pura e com etanol. O único ensaio sem uso de corante onde se teve uma visualização satisfatória da separação das duas fases foi no ensaio 1, pois os filmes dos outros ensaios de gasolina com etanol não apresentavam boa qualidade. No entanto, pode-se afirmar que o comportamento de ambas as gasolinas, quanto ao avanço da frente de saturação ao longo do tempo, ocorreram praticamente da mesma forma para todos os ensaios realizados.

Com estes ensaios, foi possível afirmar que o etanol rapidamente particiona para a água, formando a fase aquosa, e tem o seu fluxo retardado em relação ao da fase orgânica como mostrado no ensaio 1 de gasolina com etanol.

A separação das fases também é visível no efluente que é coletado na proveta, onde a fase orgânica se apresenta sobre a fase aquosa (Figura 4.12). Essa observação é corroborada pelos estudos de Powers e McDowell (2001), Lago (2004) e Österreicher *et al.* (2007). No entanto, estudos realizados de infiltração de gasolina com etanol em amostras indeformadas de solo residual (Österreicher *et al.*, 2007), não apresentaram no efluente uma separação de fases como aqui descrita.

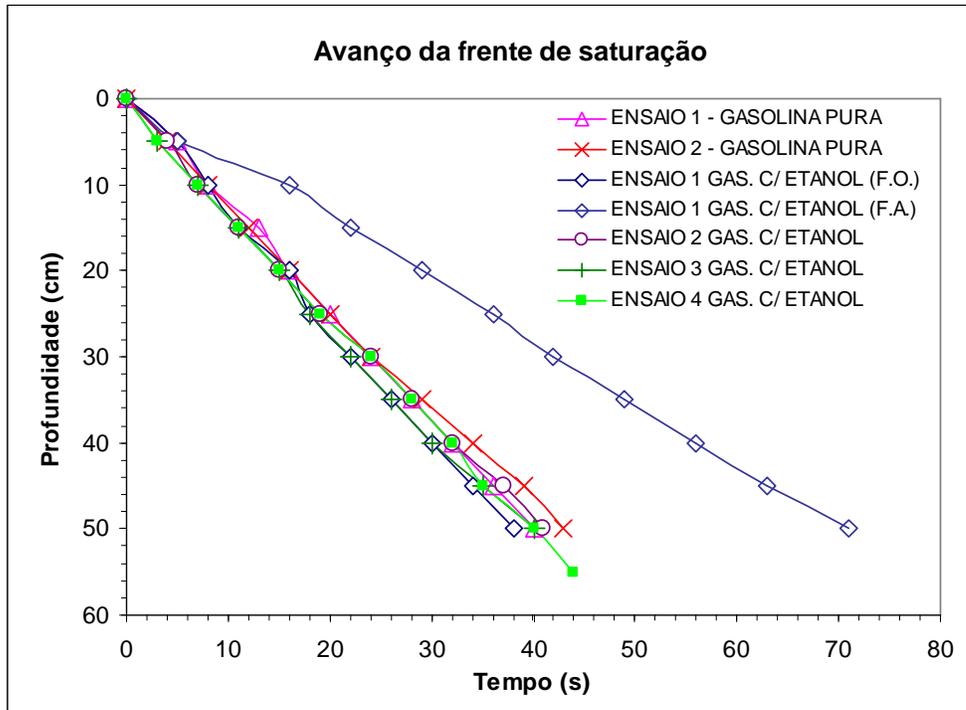


Figura 5.8- Avanço da frente de saturação de gasolina pura e com etanol nos ensaios de coluna em laboratório.

Agora, comparando-se quimicamente os ensaios, ou seja, quanto à concentração de BTEX na gasolina de entrada, poderia se dizer que ambas as gasolinas têm a mesma composição, embora se note uma pequena diferença nas concentrações (Figura 5.9). No entanto, a gasolina pura deveria apresentar maiores concentrações de BTEX, uma vez que o etanol na gasolina, utilizada no presente trabalho, corresponde à aproximadamente 17% do volume.

A comparação entre os valores médios nos efluentes dos ensaios de gasolina pura e com etanol está apresentada na Figura 5.10, onde não é possível dizer que houve um padrão de comportamento para os constituintes

BTEX, embora três dos cinco analisados tenham apresentado maior concentração nos efluentes dos ensaios de gasolina pura. As diferenças eventualmente poderiam ser desprezadas, uma vez que, também deve ser considerada alguma margem de erro das análises químicas. No entanto, autores como Lago (2004) e Österreicher *et al.* (2007) apresentam resultados indicando que há uma maior concentração dos constituintes no efluente dos ensaios de gasolina pura.

Lago (2004) e Österreicher *et al.* (2007) apresentam valores de fração de massa de constituinte no efluente em relação ao injetado correspondente à metade dos que foram aqui obtidos. No entanto, os ensaios foram realizados com uma gasolina com características distintas, as condições de ensaio foram diferentes e, por fim, não foram medidas as concentrações dos constituintes BTEX na fase aquosa presente no efluente.

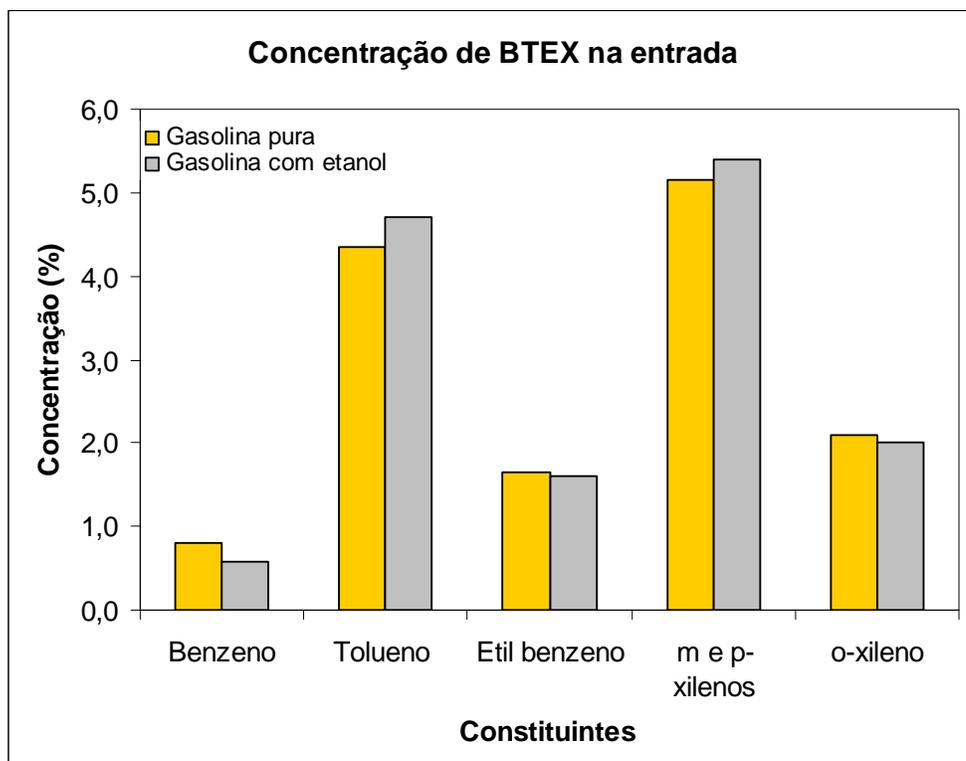


Figura 5.9- Concentração média de BTEX na gasolina pura e com etanol injetada.

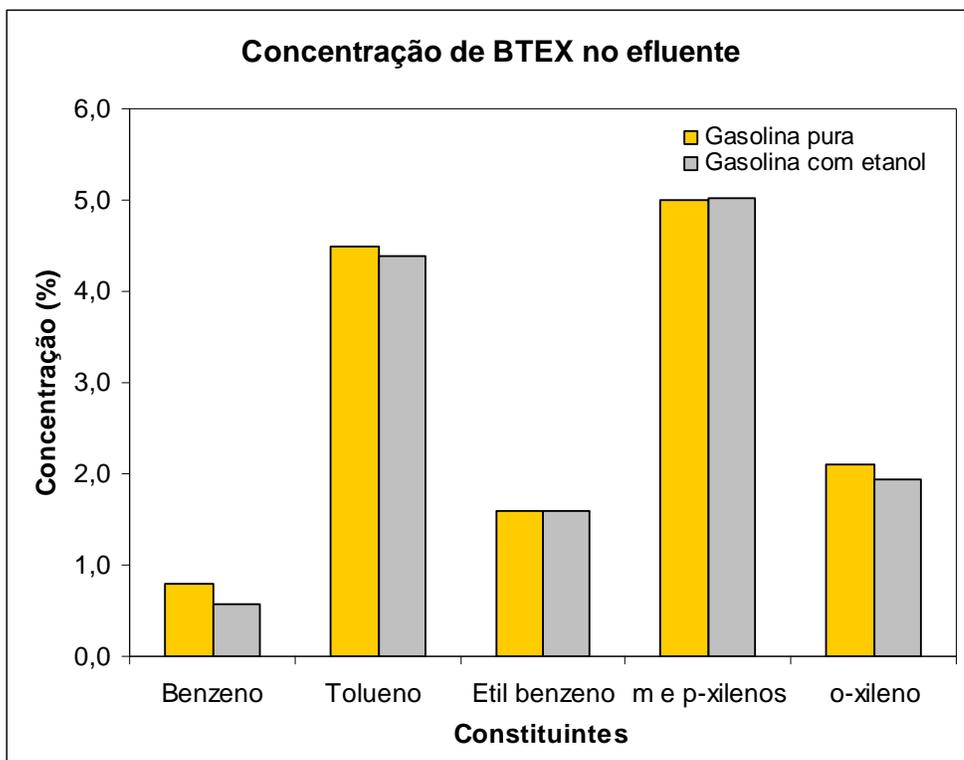


Figura 5.10- Concentrações médias dos constituintes BTEX nos efluentes dos ensaios de gasolina pura e com etanol.

Com a determinação da massa de BTEX na gasolina antes e após o ensaio de contaminação na coluna, foi possível comparar o comportamento de ambos os tipos de gasolina quanto à massa de BTEX que fica retida na coluna.

A comparação entre as porcentagens retidas de constituintes nos ensaios com gasolina pura e com etanol foi realizada e é apresentada em relação às médias dos ensaios na Figura 5.11. Estes valores foram determinados em função da massa injetada. Pode-se observar que os constituintes ficaram retidos em porcentagens maiores nos ensaios de gasolina com etanol, com exceção do benzeno e Etilbenzeno, que ficou mais retido nos ensaios de gasolina pura.

Era esperado, de acordo com Powers e McDowell (2001), Lago (2004) e Österreicher *et al.* (2007), que os constituintes ficassem mais retidos nos ensaios de gasolina com etanol. No entanto, a redução da tensão interfacial acarretada pela introdução do etanol e diminuição das forças capilares, que retêm a gasolina e a água nos poros com os constituintes dissolvidos, fez com que grande quantidade de água drenasse, transportando os constituintes. Somando-se a essa observação, o efeito de co-solvência incrementa a solubilidade dos

constituintes, fazendo com que haja maior dissolução na água presente no solo e drene mais junto com a água devido ao que foi anteriormente explicado.

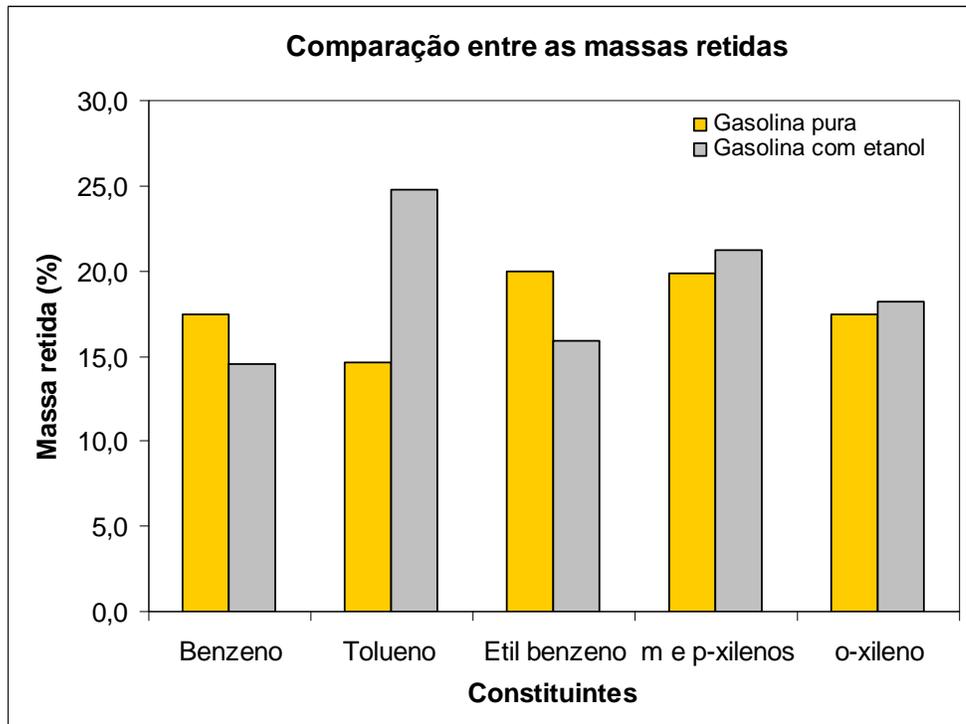


Figura 5.11- Comparação entre as porcentagens médias de BTEX retidas nos ensaios.

Na figura acima, nota-se, por exemplo, que uma maior quantidade de benzeno ficou retida na coluna nos ensaios de gasolina pura. Nestes, os constituintes se dissolvem na água presente no meio poroso e permanecem retidos na coluna, ao contrário do observado nos ensaios de gasolina com etanol, que há o transporte dos constituintes pela água drenada.

Como apresentado por Österreicher *et al.* (2007), em ensaios com solo natural, não verificou-se drenagem da água como ocorreu no presente estudo e, provavelmente, os constituintes ficariam mais retidos em função da maior solubilidade em vazamentos de gasolina com etanol em solos naturais.

Para comparar os resultados previamente apresentados, que foram obtidos com os ensaios de coluna em laboratório, utilizou-se o Modelo HSSM na planilha de cálculo que foi adaptada de Charbeneau (2000). Para tal, foram considerados parâmetros extraídos da literatura, determinados experimentalmente, ou, impostos como condição de contorno.

Como foi mencionado no Capítulo 4, parâmetros tais como porosidade, permeabilidade saturada à água, saturação inicial de água na coluna, pressão de entrada de ar e índice de distribuição do tamanho dos poros, foram determinados no Laboratório de Geotecnia da PUC-Rio. Como condição de contorno foi estabelecida uma carga constante de 2 cm, cuja duração foi medida através dos ensaios de coluna. O tempo para o fim da simulação também foi determinado a partir destes ensaios, correspondendo ao instante em que cessa a drenagem. A saturação residual de gasolina na zona vadosa foi estimada a partir da literatura (Weaver, 1994). As densidades das gasolinas foram determinadas no Laboratório de Química da PUC-Rio como apresentadas no item 4.3 e as viscosidades dinâmicas extraídas da literatura.

Dadas às diferenças no comportamento, durante a infiltração, de ambas as gasolinas utilizadas no presente trabalho, a solubilidade do benzeno e a tensão superficial, para o caso da gasolina pura, foram extraídas da literatura (Finotti, 2003). Já para a gasolina com etanol foi necessário estimar a solubilidade do benzeno e a redução da tensão superficial da mistura água-gasolina em função da presença de etanol. Estes parâmetros são essenciais na simulação da infiltração de gasolina com etanol.

Dados como área transversal da coluna ($22,90 \text{ cm}^2$) e altura de material dentro da coluna (57 cm) também são necessários ao modelo de infiltração.

Na Tabela 5.14 estão listados os parâmetros utilizados na simulação da infiltração de gasolina pura na coluna de ensaio.

Tabela 5.14- Parâmetros utilizados no modelo de simulação de infiltração de gasolina pura.

Parâmetro	Símbolo	Medição	Valor
Porosidade (*)	η	Ensaio de coluna	0,39
Permeabilidade saturada à água (cm/s)	K_{ws}	Ensaio de coluna	0,30
Pressão de entrada de ar (cm)	h_{ce}	Placa de pressão	11,0
Índice de distribuição do tamanho dos poros (*)	λ	Placa de pressão	1,927
Densidade da gasolina (Mg/m ³)	ρ_o	Laboratório de Química	0,7727
Viscosidade dinâmica (Cp)	μ	Literatura – API, 1993	0,37
Tensão superficial ar-gasolina (dina/cm)	σ_{ao}	Literatura (Finotti, 2003)	25,5
Saturação inicial de água (%)	S_w	Ensaio de coluna	5,05
Saturação residual de gasolina na zona vadosa (%)	S_{or}	Literatura (Weaver, 1994)	6,0
Tempo de carga constante (s)	t_c	Ensaio de coluna	52,0
Altura de carga constante (cm)	H_i	Condição de contorno	2,0
Tempo de simulação (min)	t_{end}	Ensaio de coluna	15,0
Solubilidade do benzeno (mg/L)	$C_{B,GAS}$	Literatura-Mercer <i>et al.</i> , 1990 e Cline <i>et al.</i> (1991)	1750,0

Na Figura 5.12 apresenta-se o avanço da frente de saturação em função do tempo para os ensaios 1 e 2 e o resultado do modelo para a infiltração de gasolina pura na coluna experimental. Estes são apresentados até a profundidade de 50 cm para os ensaios de coluna, pois a partir desta não é possível inferir devido à condição de contorno na base, ou seja, começo da drenagem pelo limite inferior do meio poroso. Nota-se nesta figura que o modelo reproduz com certa fidelidade o avanço da frente de saturação até cerca de 35 cm, considerando os parâmetros apresentados na Tabela 5.14.

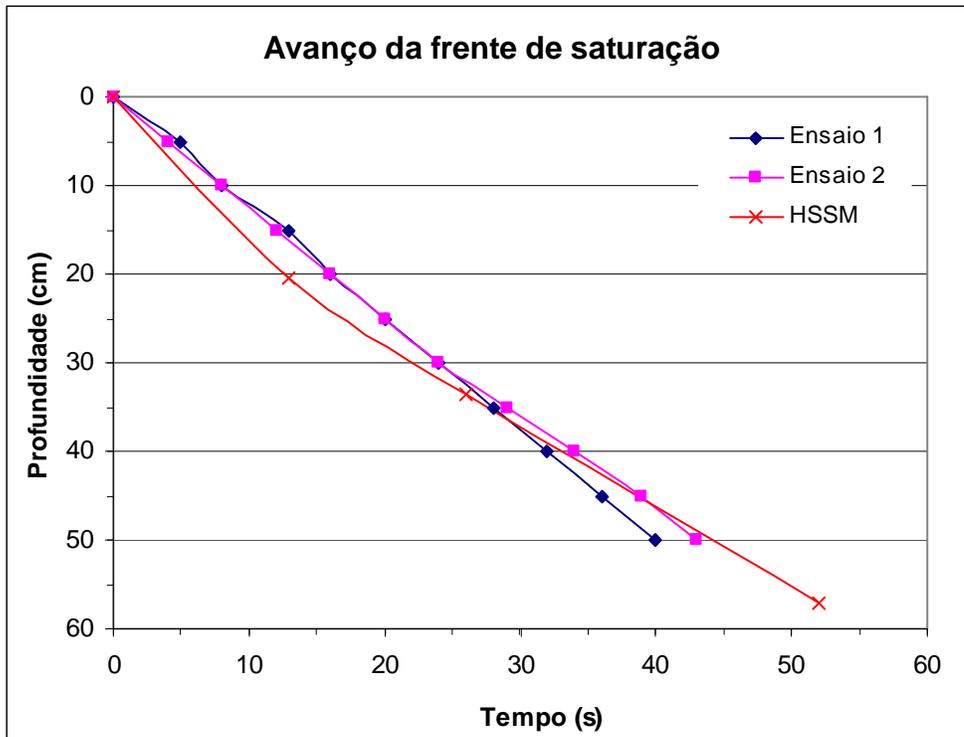


Figura 5.12- Avanço da frente de saturação dos ensaios de coluna e estimado através do modelo de infiltração para gasolina pura.

Na Tabela 5.15 se apresenta o balanço de massa estimado para o constituinte benzeno, a partir dos resultados das análises químicas e da simulação do ensaio de coluna com o modelo de infiltração utilizado no presente trabalho. Os valores apresentados na primeira coluna são uma média dos ensaios 1 e 2 de gasolina pura e na segunda os resultados do modelo. Dos resultados obtidos, verifica-se que o volume de gasolina que infiltrou na coluna (V_{GAS}) estimado pelo modelo ($454,14 \text{ cm}^3$) é um pouco inferior ao que realmente foi injetado nos ensaios (500 cm^3) e, conseqüentemente, o balanço de massa para o volume de gasolina drenado ($V_{GAS \text{ DRENADO}}$), o volume de gasolina retido ($V_{GAS \text{ RETIDO}}$), a massa de benzeno adicionada ($M_{BENZENO \text{ ADICIONADA}}$), a massa de benzeno drenada ($M_{BENZENO \text{ DRENADA}}$) e a massa de benzeno retida ($M_{BENZENO \text{ RETIDA}}$) são influenciados.

Tabela 5.15- Resultados do balanço de massa dos ensaios de coluna com gasolina pura e do modelo de infiltração.

	MÉDIA DOS ENSAIOS	MODELO
V_{GAS} (cm³)	500,00	493,96
V_{GAS DRENADO} (cm³)	412,5	395,38
V_{GAS RETIDO} (cm³)	87,50	98,58
M_{BENZENO ADICIONADA} (g)	3,09	3,05
M_{BENZENO DRENADA} (g)	2,55	2,44
M_{BENZENO RETIDA} (g)	0,54	0,61

No entanto, ao se comparar, na Tabela 5.16, o percentual de cada valor calculado no balanço de massa em relação ao volume de gasolina e a massa de benzeno que foram injetados, pode se verificar que não apresenta uma diferença significativa. Assim, os resultados do modelo para gasolina pura são bastante satisfatórios, considerando-se que é um modelo bastante simplificado, com diversas aproximações e incertezas nos valores dos parâmetros de entrada. Acredita-se que os valores extraídos da literatura podem apresentar maior fonte de erro devido à variabilidade das propriedades da gasolina pura em função da temperatura, composição, etc.

Tabela 5.16- Porcentagem em relação ao volume e a massa que foi injetada na coluna para os ensaios de coluna em laboratório e simulado com o modelo.

	ENSAIOS	MODELO
V_{GAS} (cm³)	500,00	493,96
V_{GAS DRENADO} (%)	82,50	80,04
V_{GAS RETIDO} (%)	17,50	19,96
M_{BENZENO ADICIONADA} (g)	3,09	3,05
M_{BENZENO SAÍDA} (%)	82,52	80,03
M_{BENZENO RETIDA} (%)	17,47	19,97

Um exemplo deste fato é o valor da viscosidade da gasolina pura a 20 °C, que pode variar de 0,37 a 0,44 Cp (API, 1993) e, conseqüentemente, a escolha de uma viscosidade maior acarreta uma redução na permeabilidade efetiva da gasolina, ou seja, infiltre menos contaminante no solo, ocorra uma maior saturação residual, etc. (Weaver, 1994).

Além das incertezas a respeito dos outros parâmetros que foram extraídos da literatura, também deve ser considerada alguma margem de inexatidão nos parâmetros medidos em laboratório e nas análises químicas da gasolina.

Portanto, foi realizada uma análise de sensibilidade considerando a faixa de valores encontrados na literatura para viscosidade, tensão interfacial ar-gasolina e saturação residual de gasolina. Desta forma, variaram-se estes parâmetros para verificar a influência destes na porcentagem da massa de benzeno que fica retida na coluna em relação ao que foi injetada. Os resultados estão apresentados nas Figuras 5.13, 5.14 e 5.15.

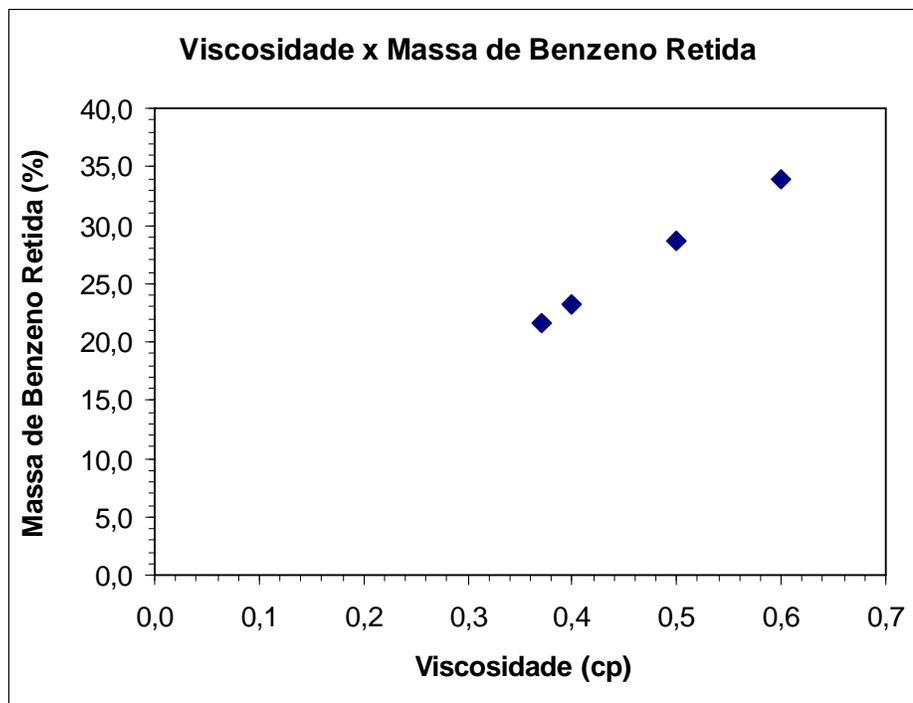


Figura 5.13- Análise de sensibilidade do parâmetro viscosidade na massa de benzeno retida.

Como mostrado na Figura 5.13, ao incrementar a viscosidade dinâmica, aumenta-se a massa retida de gasolina no meio poroso em função do que já foi

anteriormente mencionado. Este aumento na viscosidade faz com que a gasolina deixe de se comportar como tal e passe a se comportar como outro composto, por exemplo, o TCE, que tem viscosidade igual a 0,566 Cp.

A Figura 5.14 mostra a influência da tensão interfacial na massa de benzeno retida na coluna. Como se nota, o aumento da tensão interfacial reduz a porcentagem de benzeno retida no meio poroso, como consequência do aumento da sucção na frente de saturação.

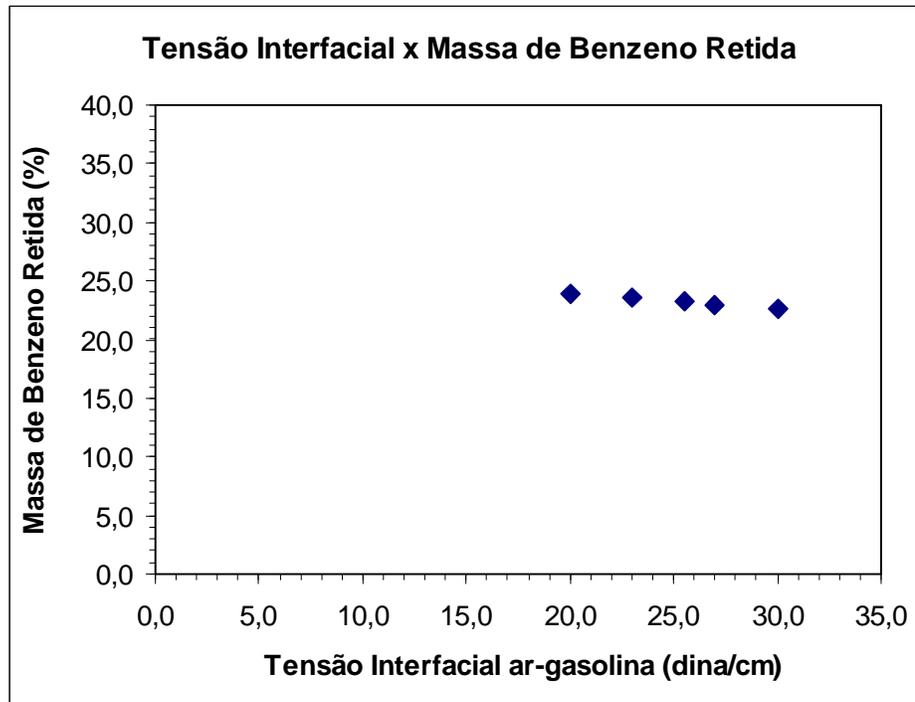


Figura 5.14- Análise de sensibilidade do parâmetro tensão interfacial ar-gasolina na massa de benzeno retida.

Já a Figura 5.15, mostra a sensibilidade da porcentagem da massa de benzeno que fica retida em função da variação da saturação residual de gasolina na zona vadosa. Nesta, pode-se observar que o aumento da saturação residual, aumenta a massa de gasolina retida. Esse parâmetro tem influência direta na permeabilidade relativa da gasolina, tal que quando a saturação de gasolina no meio é igual à residual, não há mais fluxo e a gasolina fica retida sob a forma descontínua no meio poroso.

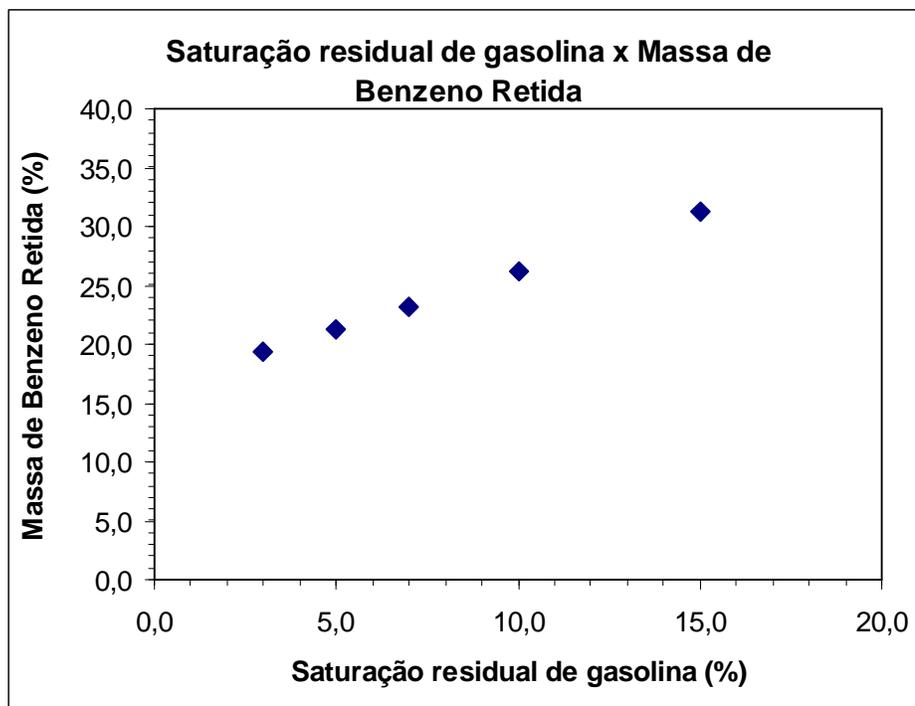


Figura 5.15- Análise de sensibilidade do parâmetro saturação residual de gasolina na massa de benzeno retida.

Para o caso da gasolina com etanol, que será apresentado adiante, é necessário estimar a variação na solubilidade do benzeno e na tensão interfacial ar-água como consequência da adição de etanol na gasolina. Portanto, de acordo com o modelo de co-solvência empregado no presente trabalho, a solubilidade do benzeno aumenta de 1750 para 49925 mg/L. Já a tensão interfacial reduz de 65 para 25 dina/cm de acordo com o gráfico apresentado na Figura 2.21. A seguir se apresenta a variação da massa de benzeno retida na coluna em função deste último parâmetro.

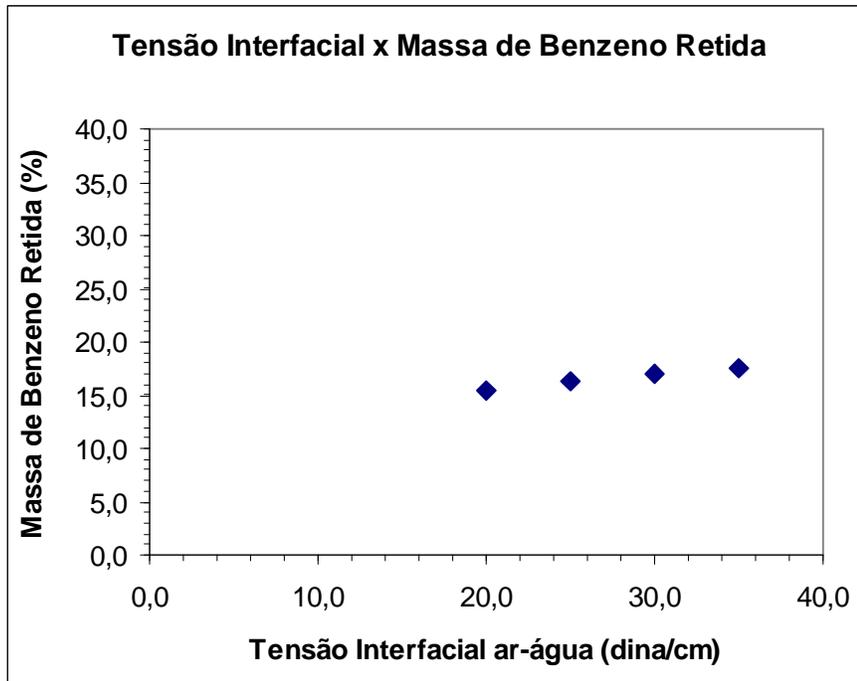


Figura 5.16- Análise de sensibilidade do parâmetro tensão interfacial ar-água na massa de benzeno retida.

Na Tabela 5.17 estão apresentados os parâmetros que foram ajustados com base no que foi medido em laboratório e obtido na literatura para serem utilizados no modelo de infiltração de gasolina com etanol.

Tabela 5.17- Parâmetros utilizados no modelo de simulação de infiltração de gasolina com etanol.

Parâmetro	Símbolo	Medição	Valor
Porosidade (*)	η	Ensaio de coluna	0,39
Permeabilidade saturada à água (cm/s)	K_{ws}	Ensaio de coluna	0,30
Pressão de entrada de ar (cm)	h_{ce}	Ajustado	12,0
Índice de distribuição do tamanho dos poros (*)	λ	Placa de pressão	1,927
Densidade da gasolina (Mg/m ³)	ρ_o	Laboratório de Química	0,7529
Viscosidade dinâmica (Cp)	μ	Ajustado	0,50
Tensão superficial ar-gasolina (dina/cm)	σ_{ao}	Literatura (Finotti, 2003)	24,7
Tensão superficial ar-água (dina/cm)	σ_{aw}	Estimado	25
Saturação inicial de água (%)	S_w	Ensaio de coluna	7,05
Saturação residual de gasolina na zona vadosa (%)	S_{or}	Literatura (Weaver, 1994)	2,0
Tempo de carga constante (s)	t_c	Ensaio de coluna	54,0
Altura de carga constante (cm)	H_i	Condição de contorno	2,0
Tempo de simulação (min)	t_{end}	Ensaio de coluna	16,0
Solubilidade do benzeno (mg/L)	$C_{B,GAS}$	Calculado	49925,0

A seguir, na Figura 5.17 apresenta-se o avanço da frente de saturação em função do tempo para os ensaios 1, 2, 3 e 4 e o resultado do modelo HSSM para a infiltração de gasolina com etanol na coluna experimental. Estes são apresentados até a profundidade de 55 cm para os ensaios de coluna, pois a partir desta não é possível inferir devido à condição de contorno na base, ou seja, limite inferior do meio poroso. Nota-se nesta figura que o modelo reproduz com fidelidade o avanço da frente de saturação até cerca de 35 cm com os parâmetros apresentados na Tabela 5.17.

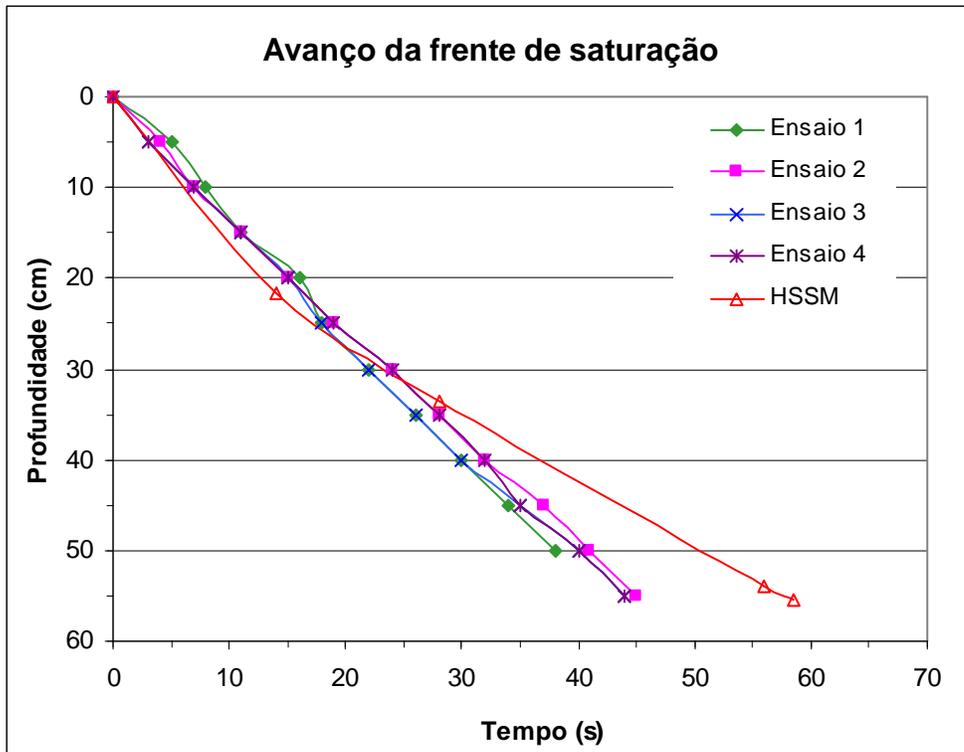


Figura 5.17- Avanço da frente de saturação dos ensaios de coluna e estimado através do modelo de infiltração para gasolina com etanol.

Na Tabela 5.18, se apresenta o balanço de massa estimado para o constituinte benzeno, a partir dos resultados das análises químicas e da simulação do ensaio de coluna com o modelo de infiltração utilizado no presente trabalho. Os valores apresentados na primeira coluna são uma média dos ensaios de gasolina com etanol e na segunda se apresenta o resultado do modelo. Dos resultados obtidos, verifica-se que o volume de gasolina de entrada estimado pelo modelo ($496,85 \text{ cm}^3$) é um pouco inferior ao que realmente foi injetado nos ensaios de coluna (500 cm^3) e, conseqüentemente, o balanço de massa pode ser influenciado. No entanto, ao se calcular o percentual de cada parâmetro do balanço de massa em relação ao volume de gasolina e a massa de benzeno que foram injetados, pode se verificar na Tabela 5.19 uma diferença que poderia ser considerada insignificante, uma vez que se utilizou um modelo unidimensional, com inúmeras hipóteses e simplificações, como também, parâmetros de entrada que eventualmente apresentam erros.

Tabela 5.18- Resultados do balanço de massa dos ensaios de coluna com gasolina com etanol e do modelo de infiltração.

	MÉDIA DOS ENSAIOS	MODELO
V_{GAS} (cm³)	500,00	496,85
V_{GAS DRENADO} (cm³)	409,70	415,47
V_{GAS RETIDO} (cm³)	90,30	81,39
M_{BENZENO ADICIONADA} (g)	2,16	2,11
M_{BENZENO DRENADA} (g)	1,85	1,76
M_{BENZENO RETIDA} (g)	0,31	0,34

Tabela 5.19- Porcentagem em relação ao volume e a massa que foi injetada na coluna para os ensaios de coluna em laboratório e simulado com o modelo.

	ENSAIOS	MODELO
V_{NAPL} (cm³)	500,00	496,85
V_{NAPL SAÍDA} (%)	81,93	83,62
V_{NAPL RETIDO} (%)	18,06	16,38
M_{BENZENO ADICIONADA} (g)	2,16	2,11
M_{BENZENO SAÍDA} (%)	85,70	83,69
M_{BENZENO RETIDA} (%)	14,54	16,31

Na Tabela 5.20 se apresentam os resultados do modelo para os dois tipos de ensaios realizados no laboratório, ou seja, utilizando-se gasolina pura e com etanol. Na seqüência, também se faz uma comparação dos dois ensaios, porém, se apresenta o balanço de massa em percentual com relação ao que foi injetado (Tabela 5.21).

Desta forma, pode-se observar que a massa de benzeno retida na coluna no ensaio de gasolina pura é maior do que no de gasolina com etanol. No entanto, essa diferença encontrada poderia ser considerada na margem de erro dos ensaios de coluna e análises químicas.

Portanto, ambas as gasolinas apresentaram o mesmo comportamento quanto a massa de benzeno retida, eventualmente, em função da grande quantidade de água que drenou nos ensaios de gasolina com etanol.

Tabela 5.20- Comparação entre os resultados do balanço de massa estimado pelas análises químicas para os ensaios com gasolina pura e com etanol.

	GASOLINA PURA	GASOLINA COM ETANOL
V_{NAPL} (cm³)	500,00	500,00
V_{NAPL SAÍDA} (cm³)	412,5	409,70
V_{NAPL RETIDO} (cm³)	87,50	90,30
M_{BENZENO ADICIONADA} (g)	3,09	2,16
M_{BENZENO SAÍDA} (g)	2,55	1,85
M_{BENZENO RETIDA} (g)	0,54	0,31

Tabela 5.21- Comparação entre os resultados do balanço de massa estimado através da simulação com o modelo dos ensaios com gasolina pura e com etanol.

	GASOLINA PURA	GASOLINA COM ETANOL
V_{NAPL} (cm³)	500,00	500,00
V_{NAPL SAÍDA} (%)	82,50	81,93
V_{NAPL RETIDO} (%)	17,50	18,06
M_{BENZENO ADICIONADA} (g)	3,09	2,16
M_{BENZENO SAÍDA} (%)	82,52	85,70
M_{BENZENO RETIDA} (%)	17,47	14,54