

Relação Matemática Entre Espessuras Real e Aparente em Fase Livre de Contaminações Subterrâneas: Comparativo entre Gasolina Pura e Gasolina com Etanol

Alexandra Rodrigues Finotti

Universidade de Caxias do Sul – arfinott@ucs.br

Nelson Oswaldo Luna Caicedo

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Everton de Oliveira

Universidade de São Paulo

Recebido: 03/05/05 revisado: 12/07/05 aceito: 21/07/06

RESUMO

Para a quantificação da fase livre em contaminações subterrâneas usa-se a leitura da espessura aparente (espessura de fase livre medida no poço de monitoramento). Entretanto, a espessura aparente é diferente da espessura real (espessura de contaminante realmente existente no solo). Para se obter a espessura real a partir da espessura aparente é preciso usar uma equação matemática. Nas contaminações com gasolina brasileira, a presença do etanol altera o comportamento da contaminação devido a mudanças nos parâmetros físicos da gasolina e no comportamento hidrofílico do etanol que tende a migrar para a água do aquífero. Neste artigo é proposta uma relação matemática entre espessuras real e aparente e são realizados testes de ajuste da equação em experimentos, comparando contaminações com gasolina pura e com gasolina e etanol em meio poroso de esferas de vidro e areia quartzosa. A equação apresentou bom ajuste para o meio poroso composto de esferas de vidro e gasolina pura, demonstrando que para a gasolina com etanol deverá haver a inserção de um termo que contabilize a transferência do etanol para a água e melhor avaliação do meio poroso real.

Palavras-chave: Contaminação subterrânea, relação aquífero-poço, gasolina brasileira, gasolina e etanol.

INTRODUÇÃO

O aumento do número de acidentes com derivados de petróleo está, de certa forma, associado ao aumento de seu uso nas últimas décadas. Os acidentes mais visíveis são sem dúvida aqueles de grandes proporções envolvendo em especial derramamento de óleo em cursos de água superficiais. Entretanto, os vazamentos envolvendo contaminações subterrâneas são muito mais numerosos e devido a sua pouca divulgação e a demora em sua detecção podem representar riscos maiores para as populações e para o meio ambiente. (Oliveira, 1997; Corseuil e Marins, 1997; Finotti et al, 2001)

Os tanques de armazenamento subterrâneo são grandes responsáveis por acidentes com derivados de petróleo, contaminando o solo e as águas subterrâneas. A dificuldade de fiscalização e tratamento deste tipo de contaminação são explicitados na criação da Resolução Nº 273 de 29/11/2000 do

CONAMA que apresenta em seu prólogo texto que afirma o potencial poluidor e a dificuldade de resposta às ocorrências acidentais.

Nesta resolução verifica-se o reconhecimento da dificuldade de detecção deste tipo de contaminação bem como da dificuldade de solucioná-la. De fato, esta área requer ainda maiores esclarecimentos em torno da físico-química dos compostos nos meios porosos para que tecnologias de avaliação e remediação mais eficazes possam ser desenvolvidas.

A questão da fase livre em uma contaminação faz parte destes fenômenos ainda por ser melhor investigados. Na Figura 1 é apresentado um esquema de uma contaminação subterrânea com fase livre e poço de monitoramento. A espessura real é a espessura da fase livre no meio poroso e a espessura aparente é a espessura detectada no poço de monitoramento.

A fase livre pode ser definida como a porção de contaminação dentro do meio poroso que se

encontra em um grau de saturação tal que a ação das forças capilares não é suficiente para impedir sua movimentação. Na fase livre os líquidos se encontram em saturação acima da saturação residual e apresentam mobilidade, podendo ser retirados do meio poroso. Os poços de monitoramento das águas subterrâneas representam a fonte mais segura de informação sobre a fase livre por permitirem, além da amostragem de água, a medição da espessura. Mas, como mostrado na Figura 1, as espessuras de produto no meio são menores do que aquelas detectadas no poço de monitoramento. Com a espessura lida no poço e uma equação matemática se obtém a espessura real no meio.

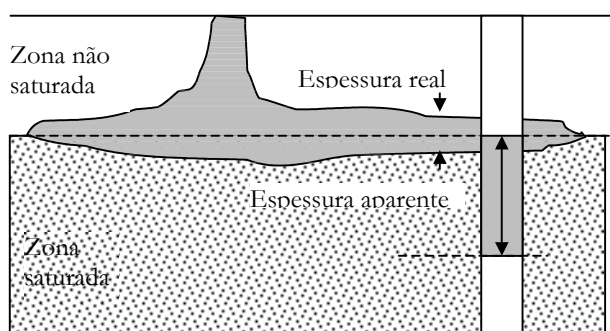


Figura 1 - Esquema de contaminação subterrânea com fase livre e poço de monitoramento

A retirada da fase livre é uma das primeiras atividades a serem desenvolvidas na remediação de uma área contaminada, já que sua mobilidade representa risco de aumento da região contaminada e, por se tratar de produto puro, representa uma fonte quase inesgotável de geração de pluma de gases no solo que podem atingir a superfície do terreno e de pluma de contaminação dissolvida na água subterrânea. A quantificação adequada da fase livre em uma contaminação subterrânea é importante também para a avaliação dos passivos ambientais que áreas com este tipo de problema podem representar.

Dentre os fenômenos responsáveis pela diferença entre as espessuras de produto, os mais importantes são a presença de efeitos capilares no meio poroso e as diferenças entre as densidades do contaminante e da água. Os efeitos capilares são causados pela tensão interfacial entre os dois fluidos imiscíveis, fazendo com que esta manifestação física seja também decorrente das características do par de fluidos presente no meio poroso.

No caso da fase livre em contaminações com gasolina misturada a etanol seu comportamento é

diferenciado da contaminação com gasolina pura. No Brasil a adição de etanol à gasolina tem variado de 20 a 26%. A presença de etanol altera a densidade da gasolina, altera a tensão interfacial e a tensão superficial. Como as tensões superficial e interfacial são responsáveis pela ascensão capilar, toda a distribuição do fluido é alterada em relação à gasolina pura e o resultado são espessuras real e aparente muito diferentes. O estabelecimento da relação entre as espessuras de produto, neste caso, torna-se mais complexo em função da ação cossolvente do etanol sobre os compostos da gasolina.

Dentro deste cenário, este artigo apresenta uma relação matemática entre as espessuras de gasolina comparando a gasolina brasileira com a gasolina pura. É proposta uma equação matemática que permita encontrar a espessura real a partir da espessura aparente para a situação de equilíbrio. O ajuste da equação proposta é testado em laboratório e os resultados são apresentados. Os testes foram feitos com gasolina pura (gasolina sem adição de etanol) e com E24 (gasolina com adição de 24% em volume de etanol)

DESENVOLVIMENTO DA EQUAÇÃO

A diferença de comportamento da gasolina misturada a etanol e a sua utilização em todo o território nacional faz com que o desenvolvimento da teoria que vai embasar as soluções para os problemas ambientais relacionados a este tipo de contaminação seja necessário e urgente. A definição do escopo teórico do comportamento deste tipo de contaminação é fundamental para a busca de alternativas para remediação de contaminações desta natureza. O uso de modelos matemáticos desenvolvidos para contaminações com gasolina pura pode ter sua eficiência altamente prejudicada por não estarem contempladas as modificações que o etanol provoca na gasolina, podendo até mesmo ser desaconselhável seu uso. Algumas iniciativas neste sentido têm sido documentadas nos seguintes trabalhos: Corseuil (1995), Corseuil e Alvarez (1996), Heermann e Powers (1998), Oliveira (1997), Powers et al (2000) e Pereira (2000). Entretanto, apesar da evolução da pesquisa na área ainda há muitas questões a serem elucidadas.

Com relação à fase livre, vários pesquisadores têm tentado estabelecer a relação entre as espessuras real e aparente para contaminações com produtos puros como Zilliox e Muntzer (1975), Schiegg (1984), Blake e Hall (1984), Ballestero et al. (1994), Farr et al. (1990) e Lenhard e Parker (1990), dentre outros. No que se refere à relação aquífero poço em

gasolinas misturadas com etanol, foram publicados os trabalhos de Pereira (2000) e Ferreira (2003), demonstrando que a presença do etanol na gasolina produz variações significativas na espessura de produto no poço. Nos seus experimentos as diferenças de espessura foram evidentes sendo que a contaminação com gasolina pura produziu espessuras maiores do que a contaminação com gasolina misturada a 24% de etanol.

A equação proposta se baseou na relação hidrostática existente entre os fluidos no meio e no poço de monitoramento. O sistema foi considerado como um manômetro em forma de U em que uma coluna do U representa o meio poroso e a outra o poço de monitoramento. O equacionamento do modelo foi baseado no princípio de Pascal. Na coluna que representa o meio poroso além das densidades, a pressão capilar age na interface entre os fluidos e foi considerada na equação de Pascal. A equação (1) foi desenvolvida com base no modelo conceitual mostrado na Figura 2 que mostra uma coluna preenchida com meio poroso e com um poço de monitoramento em seu centro. Dentro do poço as pressões se devem apenas ao peso das colunas de gasolina e de água. Já no meio poroso, as pressões existentes são, além dos pesos das colunas de água e gasolina, as pressões capilares que surgem nas interfaces água-gasolina e gasolina-ar. As pressões capilares foram determinadas pelas Equações (2) e (3) para o par de fluidos gasolina-ar e gasolina-água respectivamente

$$\rho_G \cdot g \cdot E_{AP} + (HE - h_a^p - E_{AP}) \rho_w \cdot g = (HE - h_a - E_R) \rho_w \cdot g - P_c^{WG} + \rho_G \cdot g \cdot E_R - P_c^{GA} \quad (1)$$

$$P_c^{GA} = 4 \cdot \sigma_{GA} \cdot \cos \theta_{GA} / D \quad (2)$$

$$P_c^{WG} = 4 \cdot \sigma_{WG} \cdot \cos \theta_{WG} / D \quad (3)$$

Em que: os índices WG and GA se referem aos pares de fluidos água-gasolina e gasolina-ar; ρ_w , ρ_G , peso específico da água e da gasolina respectivamente; P_c , σ , θ pressão capilar, tensão interfacial e ângulo de contato para os pares de fluido; g , aceleração da gravidade, HE, espessura do empacotamento; D, diâmetro efetivo do meio poroso e E_R e E_{AP} espessuras real e aparente, respectivamente.

A mesma equação matemática foi testada para os dois tipos de gasolina usando as propriedades específicas destas gasolinas que foram medidas nos experimentos. O que muda são as propriedades da gasolina que se alteram consideravelmente com a

presença do etanol e estas propriedades são alimentadoras da relação hidrostática básica. Desta forma, a variação das propriedades estando contemplada na relação hidrostática seria suficiente para que o ajuste da equação matemática fosse satisfatório para ambos tipos de gasolina. O problema seria a transferência de massa do etanol presente na gasolina para a água e a variação que produziria nos parâmetros físico-químicos. Mas como o etanol é muito hidrofílico é de esperar que sua transferência seja rápida e não cause muita interferência no sistema.

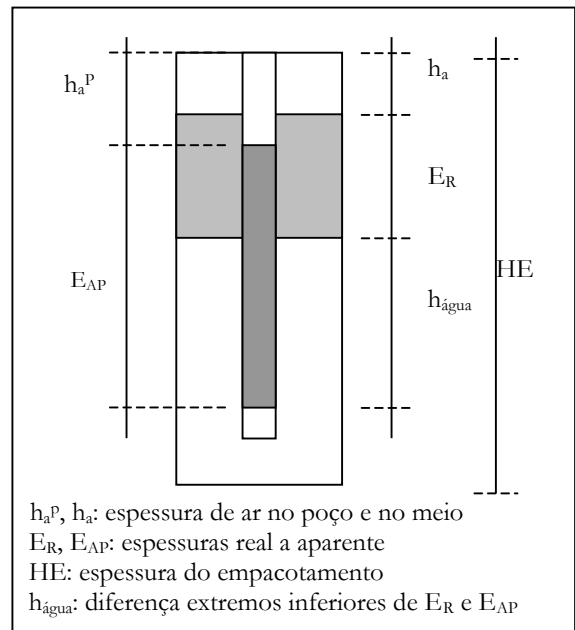


Figura 2 - Modelo conceitual para equação 1, coluna com meio poroso e poço de monitoramento

MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente foi feito um estudo de como variam as propriedades da gasolina na presença de etanol. Este estudo compreendeu uma revisão bibliográfica e testes em laboratório para a verificação da variação da tensão interfacial e tensão superficial em função da quantidade de etanol presente na gasolina e sua transferência para a água.

Posteriormente foram realizados dois tipos de experimentos para testar o ajuste da equação aos dados coletados. O primeiro grupo de experimentos foi realizado em colunas pequenas de vidro (50cm de altura e 7cm de largura) usando como meio poroso, esferas de vidro. O segundo grupo de experimentos foi feito em colunas maiores de acrílico

(100cm de altura e 30cm de largura) e meio poroso composto por areia quartzosa lavada. Em ambos experimentos as colunas foram contaminadas com gasolina pura e com gasolina misturada a etanol, foram coletados dados de espessura no meio e no poço de monitoramento e foi verificado o ajuste da equação.

Nos experimentos com coluna de vidro foi usada gasolina comercial brasileira sem adição de etanol, fornecida pelo Laboratório de Motores da Refinaria Alberto Pasqualini (REFAP – Petrobras) e gasolina API (USA), ambas coradas com Oil Red EGN (Sigma-Aldrich). Nos experimentos com coluna acrílica foi usada somente gasolina da REFAP. O etanol usado foi do tipo anidro combustível fornecido pelo Laboratório de Motores.

A tensão interfacial foi medida pelos métodos da gota suspensa com equipamento VCA 2500 e método do anel com Tensiômetro Interfacial de Noüy, modelo Simplim. A tensão superficial foi medida pelo método da ascensão capilar e com Tensiômetro Interfacial de Noüy, Simplim. A densidade foi medida com balão volumétrico e balança de precisão e com densímetro de flutuação, da marca Incoterm.

Modificações físicas na mistura gasolina-etanol

Uma das modificações que a adição de etanol traz para a gasolina se refere ao volume da mistura. Ao se misturarem volumes destas duas espécies a mistura final não representa a soma dos volumes adicionados. O fato dos volumes não serem aditivos faz com que a mistura apresente variações de densidade (Oliveira, 1997).

A variação da tensão interfacial também é reportada para o sistema gasolina, água e etanol. Oliveira (1997) conduziu um experimento em que a tensão interfacial é medida para várias proporções dos três componentes, incorporando a variação do volume de etanol com a conseqüente variação das densidades no sistema em situação de equilíbrio prévio entre as fases. As medições de Oliveira (1997) foram feitas em sistemas equilibrados, ou seja, água gasolina e etanol são postos em contato e depois do equilíbrio são feitas as medições.

No caso de sistemas não equilibrados, em que o etanol se encontra inicialmente na gasolina que é colocada em contato com a água pura, há a transferência do etanol para a água devido à hidrofília do etanol. Assim a tendência é de migração do etanol presente na gasolina para a água alterando as características da gasolina ao longo do tempo em que se processa esta transferência. Os parâmetros

mais afetados são a tensão interfacial, a tensão superficial e a densidade. A variação da tensão interfacial com a transferência de massa é um comportamento que já foi verificado, mas que ainda não foi profundamente estudado, especialmente para o referido sistema. Entretanto, devido à hidrofília do etanol, espera-se uma rápida transferência de massa da gasolina para a água e a possibilidade de se trabalhar na relação matemática apenas com a tensão interfacial de equilíbrio do sistema.

Foi realizado um estudo da variação da tensão interfacial com o teor de etanol na gasolina em contato com a água. Durante as medidas de tensão interfacial neste sistema foi descoberto um comportamento instável das fases que pode estar relacionado a vários fenômenos, mas que se assemelha bastante a sistemas que apresentam efeito Marangoni (Lyford et al, 1998; Sawistowski, 1971). Este efeito produz instabilidades na interface dos sistemas que apresenta movimentos rápidos e espasmódicos chamados de “kicks” ou “chutes”. Estes movimentos podem aumentar muito a transferência de massa entre as fases. Este comportamento foi percebido em função do tipo de aparato experimental usado nas medições da tensão interfacial, que se vale do princípio da gota suspensa e filma a gota para a análise da imagem. A importância deste comportamento demonstrou a necessidade de uma investigação mais aprofundada da tensão interfacial do sistema e sua relação com a transferência de massa.

A transferência de massa é importante porque promove a alteração da tensão interfacial. No caso de fase livre em campo o contato da fase livre com a franja capilar presente no meio poroso antes do derrame é alterado pela transferência de massa que vai mudando a concentração do etanol na água e no fluido contaminante. Maiores detalhes deste comportamento serão publicados em breve.

Não foi possível medir a tensão interfacial do sistema com gasolina e 24% de etanol no VCA. A gota demonstrou instabilidade e pulsos violentos que impediram as medições. Esta medida foi realizada através de outros métodos como o anel de Noüy e o tubo capilar. Assim o sistema gasolina-etanol em água foi testado nas concentrações de 1 e 2% de etanol para verificação da variação da tensão interfacial com transferência de massa.

Na Figura 3 são apresentados os resultados dos experimentos com o sistema gasolina-etanol 1% em água, no gráfico são mostradas cinco repetições das leituras. Pode-se verificar o comportamento da variação da tensão interfacial com a transferência de massa. Como a maior concentração de etanol demonstrou transferências mais rápidas e variações

mais rápidas na tensão interfacial é de se esperar que para 25% de etanol este processo seja muito rápido. Entretanto para sua avaliação deverá ser projetado um outro tipo de experimento que permita a medição.

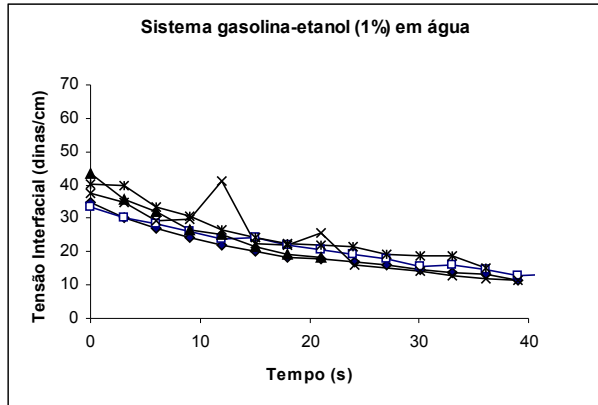


Figura 3 - Variação da tensão interfacial ao longo do tempo para sistema Gasolina-água-etanol 1%, cinco repetições de ensaio de medição

Experimentos em colunas de vidro

O desenho esquemático da coluna está mostrado na Figura 4. O tubo que simula o poço de monitoramento foi fabricado com diâmetro de 0,8cm em tela de aço inoxidável e foi inserido no centro da coluna. Como meio poroso foi usada uma mistura de esferas de vidro com granulometria variando entre 0,25 e 0,59mm.

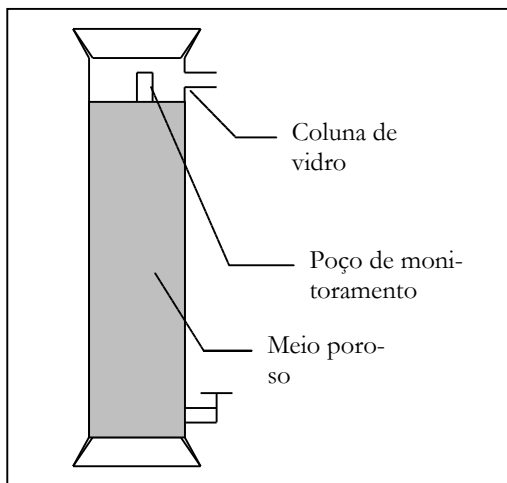


Figura 4 - Esquema da coluna de vidro com poço de monitoramento usada no experimento.

A preparação da coluna envolveu o preenchimento com água, o empacotamento com as esferas de vidro para diminuir o aprisionamento de ar e a drenagem para formação da franja capilar. Depois, a coluna foi contaminada com 10ml de gasolina e após 30 minutos as espessuras real e aparente foram medidas. A gasolina foi adicionada à coluna em volumes de 5 ou 10ml e após cada nova inserção e um intervalo de 30 minutos as espessuras foram medidas novamente, o que levou a aproximadamente 10 conjuntos de medições em cada experimento. Estes experimentos foram repetidos 6 vezes para a gasolina pura e 3 vezes para a gasolina E24, totalizando 9 experimentos.

No experimento 1 as leituras estenderam-se ao longo do período de 30 dias. Houve grande influência da evaporação o que motivou uma modificação no tempo do experimento. Todos os experimentos subsequentes foram realizados ao longo de 1 dia e os intervalos de adição de gasolina à coluna foram de 30 minutos em média. O experimento 7 foi realizado no mesmo empacotamento dos experimentos de 4 a 6 mas com gasolina E24.

Os resultados dos erros calculados para o ajuste da equação (1) estão mostrados na Figura 5. Neste gráfico pode-se ver o valor do erro percentual, que deveria ser igual ou se aproximar de zero, no eixo das abscissas e no eixo das ordenadas a plotagem seqüencial de cada evento de cada experimentos. Cada conjunto de pontos da figura representa uma pressão capilar usada no ajuste. Os eventos de todos os experimentos foram numerados seqüencialmente começando com a primeira leitura do Experimento 1 até a última leitura do Experimento 9.

O comportamento do erro segue um certo padrão. Os experimentos de 1 a 6 foram realizados com gasolina pura e os restantes com E24. O experimento 6 foi realizado com gasolina pura, a coluna foi drenada e foi iniciado o experimento 7 com etanol, sobre o resíduo de gasolina pura que restou no empacotamento.

Nos experimentos com etanol verifica-se um erro percentual alto no início do experimento e sua diminuição ao longo das novas adições de gasolina. Este comportamento é explicado pela presença do etanol na gasolina e sua tendência em migrar para a água. Esta migração produz tensões interfaciais cada vez mais baixas e promovem uma variação das espessuras de produto bastante significativa no início do experimento, tendendo depois à estabilidade. Como a equação do modelo conceitual não prevê nenhum tipo de variação nas pressões capilares em função da transferência de massa e estas quantidades acompanham o termo meio que apresenta transferência

mais lenta, ao subtrair o termo meio do termo poço para calcular o erro percentual o termo poço reflete a variação mais rapidamente, afastando o valor do erro percentual de zero.

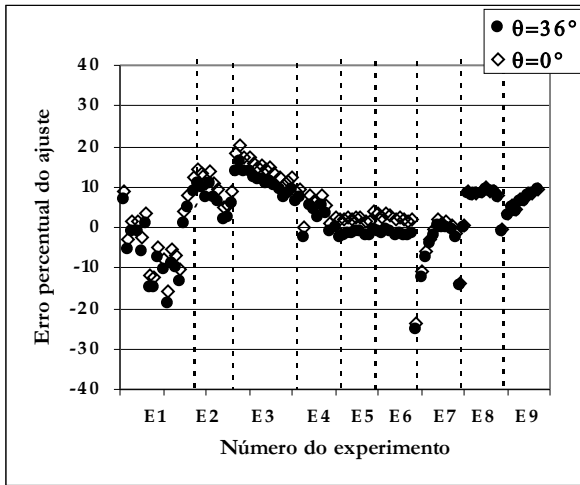


Figura 5 - Erros percentuais para o ajuste equação aos dados experimentais

O ajuste da equação do modelo conceitual foi testado com a variação do ângulo de contato entre o par de fluido gasolina-água alterado para 36°. Esta alteração translada a curva dos erros de um valor variável para cada experimento o que pode melhorar o ajuste se o erro percentual for positivo, no caso de erros negativos esta translação afastaria a curva ainda mais do eixo ordenado igual a zero. No caso dos experimentos com gasolina E24 não se observa esta translação em direção ao eixo x porque como as tensões interfaciais são mais baixas os termos pressão capilar apresentam menor influência no resultado final da equação.

O estudo da variação da média e do desvio padrão dos erros percentuais mostrado na Tabela 1 revela que a média do erro percentual melhora para a maioria dos experimentos conduzidos na coluna com uma pequena variação do ângulo de contato.

A realização de testes de hipóteses considerando como hipótese nula que a média dos erros percentuais seja igual a zero, e nível de significância de 95%, forneceu os resultados que podem ser vistos na Tabela 1. Os experimentos 1, 4, 5, 6 e 7 teriam sua média dentro do intervalo de aceitação para ângulos de contato entre 0° e 36°. Nos testes com gasolina E24 apenas o Experimento 7 apresentou média dentro do intervalo de aceitação, entretanto este experimento foi conduzido em um empacota-

mento previamente contaminado com gasolina pura.

Tabela 1 - Teste de hipóteses das médias dos erros percentuais serem iguais a zero

	Ângulo de contato = 0°				Ângulo de contato = 36°			
	M	DP	IA	H N	M	DP	IA	H N
Exp1	-2,439	8,1	±3,934	aceita	-5,248	8,2	±3,978	rejeita
Exp2	10,206	3,4	±2,127	rejeita	7,023	3,0	±2,025	rejeita
Exp3	14,842	2,8	±1,471	rejeita	11,544	2,4	±1,284	rejeita
Exp4	2,609	3,3	±2,092	rejeita	0,814	3,3	±2,099	aceita
Exp5	2,038	0,5	±0,347	rejeita*	-1,731	0,6	±0,402	rejeita
Exp6	2,560	0,7	±0,398	rejeita*	-1,235	0,6	±0,294	rejeita
Exp7	4,075	7,9	±4,994	aceita	-5,293	8,1	±5,116	rejeita
Exp8	5,735	7,4	±4,652	rejeita	5,280	7,4	±4,679	rejeita
Exp9	11,948	3,1	±1,773	rejeita	10,542	3,1	±1,837	rejeita

M: média do erro do ajuste

DP: desvio padrão do erro do ajuste

IA: intervalo de aceitação da hipótese nula

H N: hipótese nula

* A hipótese nula seria aceita para algum ângulo de contato entre 0 e 36°

Os experimentos com E24 foram os que apresentaram desvios-padrão mais altos dentre todos conduzidos na coluna. Esta verificação está relacionada a um aumento do erro percentual de um aporte de gasolina para o aporte subsequente já que mais gasolina e conseqüentemente mais etanol entra no sistema aumentando os efeitos das variações de volume, de tensão interfacial e de densidade dos fluidos.

Foi testado o ajuste dos dados dos experimentos ao equacionamento proposto e verificou-se que a equação ajustou razoavelmente bem os experimentos realizados com gasolina pura no caso da gasolina REFAP. Os experimentos realizados com gasolina API apresentaram erros percentuais bastante variáveis. O teste de hipóteses de que a média dos valores do erro seria igual a zero foi aceito para o experimento 1 e com variação do ângulo de contato para valores menores do que 36° seria aceito para os experimentos 4, 5 e 6.

Quanto aos experimentos com E24, a equação do modelo conceitual proposto não se ajustou bem aos experimentos. O teste estatístico de igualdade da média do erro percentual igual a zero foi recusado para os experimentos 8 e 9 e aceito para o experimento 7. Entretanto, o experimento 7 foi conduzido em empacotamento contaminado inicialmente com gasolina pura.

Outra forma de verificação do ajuste da equação do modelo conceitual foi feita através da plotagem dos termos de equação e verificação da correlação da reta de ajuste. A primeira comparação foi feita considerando a equação do modelo conceitual como mostrada em (4). Nesta formulação o datum inferior do modelo conceitual foi deslocado para a interface gasolina-água no poço. Os termos da equação (4) são os mesmos definidos na equação (1). Plotando o lado esquerdo em relação ao lado direito da equação deveria se obter uma reta com intercepto igual ao termo independente (soma das pressões capilares divididas pela aceleração da gravidade) e inclinação de 45 graus.

$$\rho_G \cdot E_R + h_{\text{água}} \cdot \rho_w = \rho_G \cdot E_{AP} + \frac{P_c^{WG} + P_c^{GA}}{g} \quad (4)$$

Foi aplicado um teste de hipóteses para verificação do grau de significação do coeficiente de correlação da reta plotada segundo a equação (4) (Hoel, 1972). A hipótese nula adotada foi de que a correlação não existe. Considerar que não existe correlação entre as duas variáveis ajustadas por uma reta é o mesmo que considerar que a variável ρ que representa uma ocorrência do conjunto de correlações é igual a zero. Esta hipótese seria a mesma de que a média de uma distribuição das correlações seria igual a zero (Hoel, 1972). A distribuição das correlações é dada pelas equações (5a) e (5b) e o desvio da distribuição é dado pela equação (6). Os resultados da aplicação dos testes de hipótese se encontram na Tabela 2.

$$\mu_{\tilde{\rho}} = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+\rho}{1-\rho} \right); \quad \tilde{\rho} = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+R}{1-R} \right) \quad (5a, b)$$

$$\sigma_{\tilde{\rho}} = \frac{1}{\sqrt{n-3}} \quad (6)$$

Em que: $\sigma_{\tilde{\rho}}$: desvio padrão dos coeficientes de correlação; ρ : coeficiente de correlação (distribuição real); $\mu_{\tilde{\rho}}$: média da distribuição dos coeficientes de correlação; R : coeficiente de correlação (distribuição teórica); n : número de elementos na amostra.

Pelos testes de hipóteses, não se pode afirmar que não existe correlação entre as variáveis espessura real e aparente para os experimentos conduzidos com gasolina pura na coluna de vidro. Por outro lado, os mesmos testes levaram a concluir que, no caso dos experimentos com a gasolina E24, não existe correlação pelo modelo conceitual ado-

tado entre as duas variáveis. Neste caso há necessidade de se buscar alguma modificação na equação para que possa representar a contaminação com gasolina misturada a etanol. O estudo desta modificação está em curso e considera a transferência de massa em função da passagem de etanol da gasolina para a água e todas as conseqüências desta transferência que se traduzem em alterações da densidade e da tensão superficial e interfacial.

Tabela 2 - Resultado do teste de hipóteses da correlação do ajuste da equação (4)

Experimento	$\sigma_{\tilde{\rho}}$	R	z	Interv. aceit. hip nula (95%)		
Experimento1	0,27	0,87	1,33	-0,53	0,53	rejeita
Experimento2	0,30	0,94	1,74	-0,60	0,60	rejeita
Experimento3	0,30	0,99	2,65	-0,60	0,60	rejeita
Experimento4	0,38	0,93	1,66	-0,76	0,76	rejeita
Experimento5	0,45	0,99	2,65	-0,89	0,89	rejeita
Experimento6	0,38	0,99	2,65	-0,76	0,76	rejeita
Experimento7	0,38	0,99	2,65	-0,76	0,76	rejeita
Experimento8	0,38	0,02	0,02	-0,76	0,76	aceita
Experimento9	0,41	0,03	0,03	-0,82	0,82	aceita

A presença do etanol na gasolina e não na água inicialmente, faz com que o equilíbrio não exista no início do contato entre gasolina e água. Possivelmente, após a transferência e o equilíbrio ser atingido, talvez a mesma equação pudesse ser usada, mas os valores de densidade da água, da gasolina e as tensões interfaciais e superficiais a serem usadas na equação devem ser aquelas do equilíbrio e não as iniciais dos fluidos antes da contaminação.

Experimentos em colunas acrílicas

O experimento foi realizado em dois pares de colunas de acrílico com poço de monitoramento. O meio poroso foi composto por areia quartzosa saturada com água e drenada antes da contaminação. As colunas foram ensaiadas em dois pares, com gasolina e com gasolina E24. Após a contaminação, a evolução do acúmulo de gasolina no meio e no poço foi monitorada por 50 dias.

As colunas acrílicas usadas no experimento são apresentadas na Figura 6. Dentro das colunas, na parede interna, foi colado um tubo de acrílico para simular um poço de monitoramento. O poço foi construído de chapas de acrílico de 3mm ranhurada e coberta com uma malha de aço inox (0,2mm de abertura). As colunas ficaram com diâmetro final de 30cm e altura de 95cm. O controle do nível dos

fluidos na coluna foi feito com um reservatório de PVC de 30 litros acoplado à parte inferior da coluna através de mangueira e registro. O reservatório é móvel podendo ser erguido para a embebição da coluna e colocado ao nível do solo para a drenagem. O diâmetro dos grãos da areia se situa em uma estreita faixa de distribuição entre 0,25 e 0,59mm.

As colunas foram empacotadas secas em camadas de 10cm de areia seca. Terminada a compactação, as colunas foram saturadas através de embebição pela base da coluna com água destilada. Depois de saturadas as colunas foram drenadas com o objetivo de permitir a formação da franja capilar no meio poroso. Finalmente as colunas foram contaminadas com 1 litro de gasolina cada. Na Tabela 3 são apresentados os dados dos fluidos usados nos experimentos.

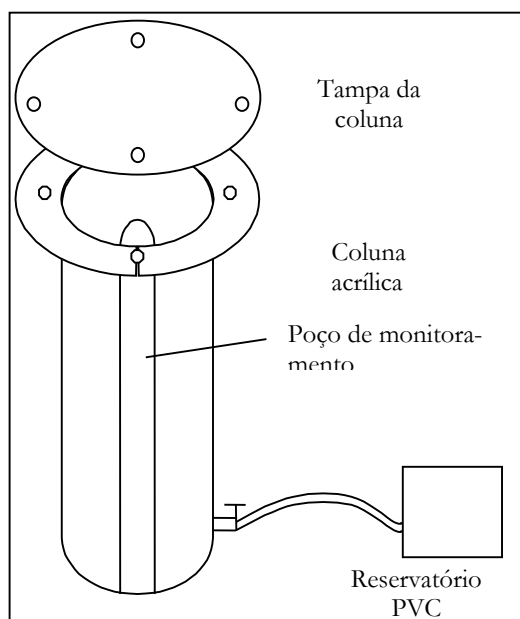


Figura 6 - Colunas de acrílico durante embebição.

As alturas das interfaces dos fluidos na coluna e no meio poroso foram medidas através de uma trena plástica colada na face externa da coluna. As medidas foram tomadas duas vezes ao dia durante 50 dias. As colunas 1 e 3 foram contaminadas com gasolina pura e as colunas 2 e 4 com E24.

As colunas com gasolina pura sempre apresentaram espessuras maiores do que as colunas com gasolina E24. Entretanto nas primeiras horas do início da contaminação, as colunas com E24 apresentam grande espessura aparente e com o passar do tempo esta espessura diminui até quase desaparecer, voltando a se formar novamente, com valores bem menores do que os iniciais. Ao longo dos dias a

espessura aparente das colunas com gasolina pura varia pouco e das colunas com etanol diminui progressivamente. A variação da espessura real das colunas foi mais difícil de ser detectada, mas seguiu o mesmo comportamento da espessura aparente.

Tabela 3 - Dados dos fluidos usados nas colunas acrílicas

Parâmetro	Gasolina	E24
Densidade (g/cm^3)	0,745	0,755
Tensão Interfacial (din/cm)	16	10
Tensão Superficial (din/cm)	25,5	24,7

Nas colunas sem etanol a gasolina entra no meio e desloca a água da franja capilar (ver os valores das pressões capilares) causando o aumento do nível de água no poço de monitoramento. Este aumento do nível de água no poço comprova que há um deslocamento de água do meio poroso antes mesmo da formação da camada de gasolina livre no meio. Esta verificação vai de encontro à hipótese muito adotada por autores de que a franja capilar estabelecida no meio só é alterada quando a camada de gasolina livre no meio atinge um certo peso para deslocar a água. A explicação para este deslocamento, que não é devido ao peso, está na substituição dos fluidos, conseqüentemente da pressão capilar e em última instância da altura capilar. As interfaces água ar ($P_c=14407 \text{ din}/\text{cm}^2$) são substituídas por interfaces água gasolina ($P_c=2001 \text{ din}/\text{cm}^2$) e gasolina ar ($P_c=4942 \text{ din}/\text{cm}^2$). Há, portanto, um abaixamento da franja capilar apenas pelas pressões capilares devidas às forças interfaciais e posteriormente também devido ao peso da coluna de fluido. Apesar deste abaixamento, ainda existe uma altura capilar que faz com que a base da gasolina livre no meio esteja acima do nível de água no poço, esta diferença de níveis é responsável pelo acúmulo de gasolina no poço que é equilibrada pela reação da água deslocada no poço.

Nas colunas com etanol o acúmulo inicial de gasolina no poço se dá pelo mesmo motivo que nas colunas sem etanol. Entretanto o etanol tem tendência a se transferir para a água através da interface gasolina água. Assim durante o aumento de espessura da gasolina no meio, a entrada de gasolina no poço é predominante em relação à transferência. Como o aporte é único, a velocidade de migração para o poço diminui até cessar. Antes disto, a transferência de massa de etanol da gasolina para a água passa a ser mais importante do que o aporte e a

espessura de gasolina decresce no poço. Passado este período inicial de grande variação as leituras seguintes nas colunas demonstraram variações menores.

Nas Figuras 8, 9, 10 e 11 são apresentados os gráficos da evolução diária das espessuras real e aparente nas quatro colunas. A análise dos gráficos mostra a grande diferença entre as colunas ensaiadas com gasolina pura e aquelas ensaiadas com gasolina E24.

Como houve interferência do poço na drenagem da água, no início do experimento a franja capilar ficou mais baixa nas proximidades do poço facilitando a deposição de gasolina nesta região da coluna.

Assim as leituras de espessura no meio foram discrepantes entre as colunas ensaiadas com gasolina pura. A reprodução dos experimentos nos dois pares de colunas não ocorreu. Como as medições foram feitas na parte anterior foram lidos valores de espessura mais altos. Por outro lado, as leituras no poço apresentaram valores mais próximos ente os dois pares de colunas.

Na Coluna 1 a gasolina desapareceu do poço de monitoramento e não voltou a aparecer, já na Coluna 3 ela desaparece por cerca de 5 dias e volta a aparecer com espessuras muito pequenas, geralmente menores que 1 cm. Isto pode ser explicado em parte pela transferência de etanol da gasolina para a água, o que diminui o volume da fase livre para um valor menor do que os 1000ml inicialmente injetados na coluna. O experimento também mostrou que provavelmente há uma interferência do etanol na evaporação da gasolina. Este fenômeno, entretando, deve ser ainda investigado. Estes fatores são provocadores de diminuição de massa de gasolina o que deve ter sido a causa do desaparecimento do produto no poço apenas nas colunas com gasolina E24.

Apesar do comportamento muito semelhante na evolução das espessuras nas 4 colunas, houve uma discrepância razoável na grandeza das espessuras reais em relação ao primeiro e ao segundo par de colunas. Enquanto a Coluna 1 inicia o experimento com uma espessura real em torno de 14cm a Coluna 3 apresenta-se com um valor em torno de 9cm. Da mesma forma a Coluna 1 aparece com uma espessura real de 7cm e a Coluna 3 com 4cm. Esta diferença deve estar relacionada com a não homogeneidade da franja capilar antes do início da injeção da gasolina.

Para avaliar a reprodutibilidade do primeiro par de colunas em relação ao segundo par foi aplicado um teste de hipóteses para comparação entre as médias das espessuras. A hipótese nula é que as

médias entre as espessuras de fase livre são iguais entre as colunas com gasolina pura e entre as colunas com E24. Desta forma foram feitos quatro testes, um para a espessura aparente das colunas com E24 e com gasolina pura e outro para a espessura real, comparando as médias das colunas com E24 e gasolina pura. O nível de significância adotado foi de 95%. Os resultados podem ser vistos na Tabela 4.

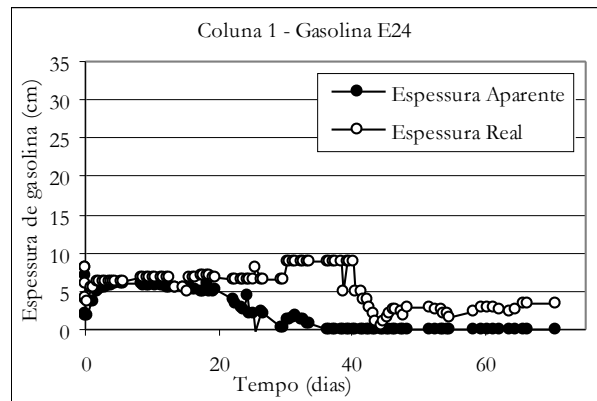


Figura 8 - Evolução das espessuras na coluna 1.

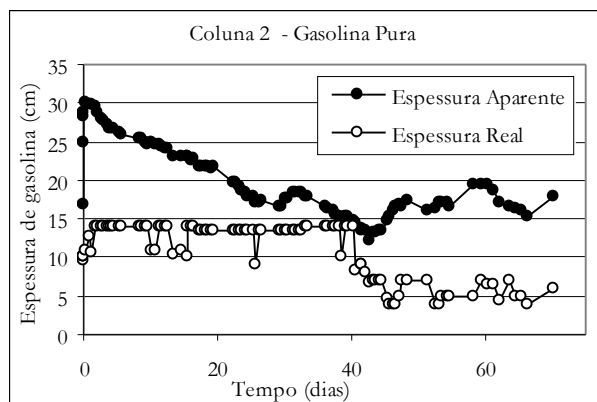


Figura 9 - Evolução das espessuras na coluna 2.

O único teste em que a hipótese de igualdade das médias foi aceita foi para a espessura aparente nas colunas com E24. Esta não concordância evidencia a dificuldade de repetição do experimento. As diferenças verificadas nas espessuras de produto e nas alturas das interfaces se devem à diferença na saturação das colunas antes da injeção da fase livre, o que está relacionado com a dificuldade encontrada em impedir a formação de camadas durante o empacotamento das colunas.

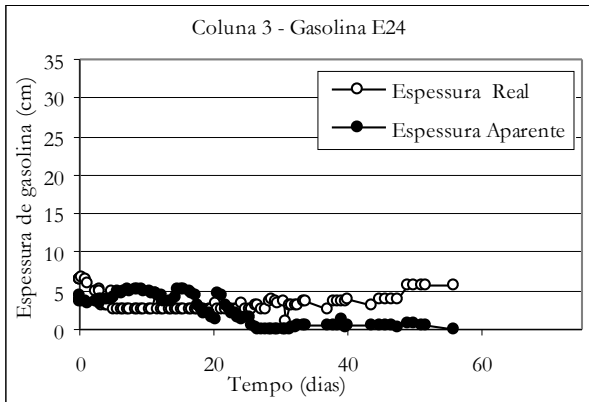


Figura 10 - Evolução das espessuras na coluna 3.

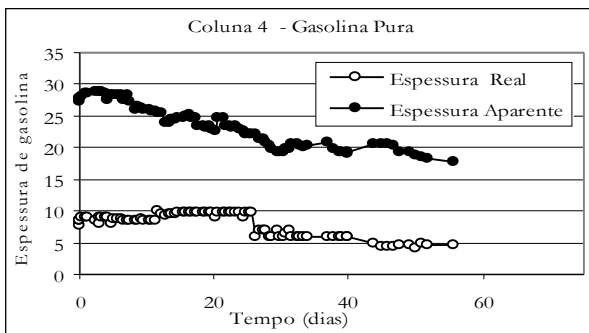


Figura 11 - Evolução das espessuras na coluna 4

Tabela 4 - Teste de hipóteses da igualdade das médias entre as duas baterias de experimentos

	Média	Interv.acitação	Resultado
EapE24 (C1eC3)	2,47	(1,99 - 2,81)	Accepta H_0
Eap GP (C2eC4)	23,5	(19,26 - 20,68)	Rejeita H_0
Er E24 (C1eC3)	3,42	(5,31 - 5,84)	Rejeita H_0
Er GP (C2eC4)	7,92	(10,34 - 11,12)	Rejeita H_0

Eap, Er: espessuras aparente e real, GP: gasolina pura
C: coluna número

O ajuste da equação aos dados deste experimento foi feito da mesma forma que no experimento com colunas de vidro. Um resumo com as médias e desvios padrão do erro percentual do ajuste, considerando todas as leituras é apresentado na Tabela 5. Nesta tabela também pode ser visto o ajuste para o ângulo de contato entre gasolina e água pouco maior do que zero (36°), da mesma forma como foi feito no experimento com colunas de vidro. O uso de areia de quartzo puro faz com que este meio poroso tenha características bem próxi-

mas das características das esferas de vidro no que se refere ao tipo de material.

Tabela 5 - Variação do erro percentual no ajuste o modelo conceitual aos dados

Ângulo	Coluna 1		Coluna 2		Coluna 3		Coluna 4	
	M	DP	M	DP	M	DP	M	DP
0	5,1	2,4	-0,1	1,4	2,3	1,3	-1,8	1,5
36	4,4	2,4	-1,1	1,4	1,7	1,3	-2,8	1,5

M = média; DP = desvio padrão

A primeira observação sobre o erro percentual do ajuste da equação do modelo matemático é que seus valores médios são relativamente menores do que aqueles observados nas colunas de vidro. Enquanto nas colunas acrílicas eles ficaram compreendidos entre $\pm 10\%$ nas colunas de vidro eles variaram entre -30 e 20%

Para avaliar o ajuste da equação aos dados experimentais foi realizado o teste de hipóteses com a hipótese nula de que o erro percentual é igual a zero. Considerando um nível de significância igual a 95% os resultados encontrados para o teste são mostrados na Tabela 6. A hipótese nula foi aceita apenas para a Coluna 2 que foi ensaiada com gasolina pura. No caso das colunas com E24 o teste não foi aceito.

A maior heterogeneidade provocada pelo uso de um meio poroso natural dificultou a verificação da relação entre as espessuras de produto por ter inserido muitas novas variáveis no problema. A variação da porosidade por exemplo, não permitiu empacotar a coluna de forma a garantir uma porosidade uniforme. Também a forma dos grãos, por não ser esférica, acarreta variações no ângulo de contato.

Apesar destas novas variáveis, que de certa forma mascararam os resultados do experimento, o único teste de hipóteses em que a hipótese nula foi aceita ocorreu em uma coluna ensaiada com gasolina pura. Apesar desta observação não ser fortemente conclusiva, já que de duas colunas uma forneceu resultado positivo, o que representa 50% de ocorrência, este resultado que ainda aponta para um melhor ajuste do modelo conceitual à coluna com gasolina pura. No caso das colunas com E24, como não houve aceitação para nenhuma das colunas, há um indicativo de que a equação não se ajustou adequadamente para esta situação. Possivelmente neste caso pela variação da evaporação, já que este foi o fator preponderante nestes experimentos de longa duração, uma vez que a transferência de massa deve se processar apenas nos primeiros dias já que o efei-

to Marangoni é um acelerador desta transferência. Assim a evaporação e a variação que produz na densidade dos fluidos e também na tensão interfacial deve ser a responsável pela variação das espessuras ao longo do tempo, neste experimento. Em uma situação real de campo, a evaporação também será fator importante, assim, possivelmente na transposição de uma equação desta natureza para campo, talvez fosse necessária a inclusão da variação dos parâmetros por este fator.

Tabela 6 - Teste de hipóteses da média do erro percentual ser igual a zero

Coluna		Ângulo de contato	
		0°	36°
1	Média do erro%	4,145	3,519
	Intervalo de H_0	$\pm 0,905$	$\pm 0,908$
	Resultado do teste	Rejeita H_0	Rejeita H_0
2	Média do erro%	-0,071	-1,115
	Intervalo de H_0	$\pm 0,276$	$\pm 0,278$
	Resultado do teste	Aceita H_0	Rejeita H_0
3	Média do erro%	2,253	1,664
	Intervalo de H_0	$\pm 0,308$	$\pm 0,311$
	Resultado do teste	Rejeita H_0	Rejeita H_0
4	Média do erro%	-1,804	-2,842
	Intervalo de H_0	$\pm 0,354$	$\pm 0,354$
	Resultado do teste	Rejeita H_0	Rejeita H_0

A evaporação da E24 ainda não foi tema de nenhum estudo. A presença do etanol e seu coeficiente de partição diferenciado da gasolina bem como da alteração da atividade da mistura por sua presença podem ser indícios de que a evaporação da E24 também seja diferente da gasolina pura.

CONCLUSÕES

Foi proposta uma equação matemática para permitir o cálculo da espessura real a partir da espessura aparente no poço de monitoramento que se baseia nas forças hidrostáticas e na pressão capilar que agem nos fluidos no meio poroso e no poço de monitoramento. Foram conduzidos dois tipos de experimentos para testar a validade da equação em sistemas contaminados com gasolina pura e com gasolina misturada a etanol. O primeiro tipo de experimento foi realizado em pequenas colunas de vidro e esferas de vidro como meio poroso e o se-

gundo foi conduzido em colunas acrílicas maiores e meio poroso composto de areia natural de quartzo puro.

A tentativa de ajuste da equação proposta aos dados experimentais gerados demonstrou que no caso do experimento mais controlado a equação apresenta um bom ajuste para as colunas ensaiadas com gasolina pura, e não se ajusta bem aos dados dos ensaios com gasolina e etanol. A falta de um bom ajuste no caso da gasolina com etanol se explica pela transferência de massa do etanol presente na gasolina para a água e a variação que esta transferência acarreta nas tensões interfaciais e superficiais. Na equação proposta estes parâmetros são fixos. O efeito Marangoni e a instabilidade que causa nas interfaces também é um fator que foi detectado e que parece contribuir para a grande variação da espessura aparente nos experimentos com gasolina e etanol.

No caso dos experimentos em colunas acrílicas, devido à dimensão das colunas e à duração do experimento em torno de 50 dias apenas duas colunas foram ensaiadas para cada tipo de gasolina. A heterogeneidade causada pelo uso de meio poroso composto de areia natural, portanto irregular, e a dificuldade em se empacotar a coluna de forma homogênea fez com que o teste de hipóteses para testar a reprodutibilidade do experimento não fornecesse bons resultados. Apesar disto, os dados foram ajustados à equação proposta e verificou-se que apenas um dos dois experimentos com gasolina pura forneceu um bom ajuste da equação, o que representa 50% dos casos testados. No caso da gasolina E24 nenhum dos dois experimentos demonstrou bom ajuste. O que repete o resultado do experimento em colunas de vidro e meio poroso sintético.

Estes experimentos demonstraram a necessidade de modificação da equação proposta com a inserção de um termo que contabilize a variação das características da gasolina com etanol. Para tanto é necessário avaliar mais precisamente a variação da tensão interfacial e superficial com a transferência de massa, o dimensionamento do efeito da presença de efeito Marangoni no sistema e a variação da evaporação da gasolina com etanol. De toda forma a equação se mostrou uma boa aproximação para a gasolina pura o que indica que algumas modificações poderão em um futuro próximo permitir seu uso para o estabelecimento das espessuras reais a partir de espessuras aparentes em contaminações com gasolina brasileira. A equação também se mostrou muito versátil por permitir a incorporação da variação das características do meio no termo das

pressões capilares e na forma de calcular o diâmetro dos poros (D). Esta equação representa mais uma etapa no estabelecimento da teoria que permitirá a avaliação de áreas contaminadas com gasolina brasileira.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela concessão de bolsa doutorado no Brasil e no exterior, ao Laboratório de Motores - REFAP PETROBRAS e à API Estados Unidos pelo fornecimento de gasolina para os experimentos.

REFERÊNCIAS

- Ballester, T. P.; Fiedler, F. R. & Kinner, N. E. An investigation of the relationship between actual and apparent gasoline thickness in a uniform sand aquifer. Ground Water, v. 32, n. 5, p. 708-718. Sept.-Nov., 1994.
- Blake, S. B. & Hall, R. A. Monitoring petroleum spills with wells: some problems and solutions. In: Proceedings of the 4th National Symposium on Aquifer Restoration and Ground Water Monitoring. p. 305-310. Water Well Publishing Company: Columbus, Ohio, 1984.
- CONAMA. Resolução nº 273 de 29 de novembro de 2000.
- Corseuil, H. X. & Alvarez, P. J. J. Natural bioremediation perspectives for BTX-contaminated groundwater in Brazil: effect of ethanol. Water Science & Technology, v.34, n.7-8, p. 311-318. 1996.
- Corseuil, H. X.; Aires, J. R. & Alvarez, P. J. J. Implications of the presence of ethanol on intrinsic bioremediation of BTX plumes in Brazil. Hazardous Waste & Hazardous Materials, v.13, n.2, p.213-221. 1996.
- Farr, A. M.; Houghtalen, R. J. & Mcwhorter, D. B. Volume estimation, of light nonaqueous phase liquids in porous media. Ground Water, v. 28, n. 1, p. 48-56. Jan-Feb, 1990.
- Finotti, A. R., Caicedo, N, e Rodrigues, M. T. Contaminações subterrâneas com combustíveis derivados de petróleo: toxicidade e a legislação brasileira. Revista Brasileira de Recursos Hídricos. Porto Alegre-RS: , v.6, n.2, p.29-46, 2001.
- Ferreira, S. M. Relação entre a espessura real e aparente da gasolina com etanol e da gasolina pura em colunas de laboratório. Tese de doutorado. USP – IGEO, 2003.
- Heermann, S. & Powers, S. Modelling the partitioning of BTEX in water-reformulated gasoline systems containing ethanol. Journal of Cont. Hydrology. v. 34. p. 315-341 1998.
- Hoel, P. G. Estatística elementar. 4 ed. Rio de Janeiro: Editora Fundo de Cultura, 1972.
- Lenhard, R. J. & Parker, J. C. Estimation of free hydrocarbon volume from fluid levels in monitoring wells. Ground Water, v. 28, n. 1, p. 57-68. Jan-Feb, 1990.
- Lyford, P. A.; Shallcross, D. C.; Grieser, F. E Pratt, H. R. 1998. The Can. Journ. Chem. Engin.. v. 76, p. 175-182. April.
- OLIVEIRA, E. Ethanol flushing of gasoline residuals – microscale and field scale experiments. Tese de doutorado. University of Waterloo. Canadá: 1997.
- Pereira, M. A. C. Alteração da espessura da fase livre da gasolina sob ação co-solvente do etanol. São Paulo: USP, 2000. Dissertação, USP – IGEO. São Paulo, 2000.
- Powers, S.; Rice, S.; Doohar, B. & Alvarez, P. ES&T. v. 35/1. p. 24A-30A. 2000.
- SAWISTOWSKI, H., 1971. Interfacial Phenomena. In: HANSON, C. (ed.) Recent advances in liquid-liquid extraction. Hungria: Pergamon Press.
- Schiegg, H. O. Considerations on water, oil and air in porous media. In: Water Pollution Research and control Part 2. Water Science and Technology.v. 17, n. 2. 1984.
- Zilliox, L. & Muntzer, P. Progress in Water Technology. v. 7, n. 3/4. p.561-568. 1975.

Mathematical Relationship Between Real And Apparent Thicknesses Of Free Phase Of Groundwater Contaminations Comparing Pure Gasoline With Gasoline With Ethanol

ABSTRACT

Volume estimation of free phase gasoline in aquifers is based on measurements of the apparent thickness of the product in the monitoring wells, although this thickness does not correspond to the real thickness in most cases. The correspondence between them is achieved using the mathematical relationship proposed and presented in this paper. The presence of ethanol as an oxygenate in gasoline composition, as used in Brazilian gasolines, alters the free phase behavior in the subsurface due to changes in the physical parameters of the gasoline because ethanol is hydrophilic and partitions preferentially to groundwater. This paper presents a mathematical relationship between real and apparent thicknesses of free phase for gasoline with ethanol compared with pure gasoline. The equation best fit is obtained through column experiments using glass beads and pure quartz sand as porous media. The equation fits well for glass beads with pure gasoline indicating that an extra term must be used to account for ethanol partition to groundwater and best fit to the porous medium.

Key-words: Groundwater contamination, well-aquifer relationship, Brazilian gasoline, gasoline and ethanol