

Campus de São Carlos

ESTUDOS LABORATORIAIS PARA AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO DE ÁGUA E DE SOLO POR GASOLINA OXIGENADA

AUTOR: SAYONARA BREDERODE FERREIRA ORIENTADOR: PROF. DR. LÁZARO VALENTIN ZUQUETTE

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO



ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

Estudos Laboratoriais para Avaliação do Potencial de Contaminação de Água e de Solo por Gasolina Oxigenada

Sayonara Brederode Ferreira

Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Geotecnia.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Lázaro Valentin Zuquette

São Carlos 2000

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento da informação do Serviço de Biblioteca - EESC-USP

F383a	Ferreira, Sayonara Brederode Estudos laboratoriais da análise potencial de contaminação de água e de solo por gasolina oxigenada / Sayonara Brederode Ferreira. São Carlos, 2000.
	Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, 2000. Orientador: Prof. Dr. Lázaro Valentin Zuquette
	1. Geotecnia Ambiental. 2. Gasolina. Hidrocarbonetos. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidata: Geóloga SAYONARA BREDERODE FERREIRA

Tese defendida e aprovada em 24.01.2000 pela Comissão Julgadora: Prof. Assoc. LÁZARO VALENTIN ZUQUETTE (Orientador) (Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo)

Prof. Tit. ANTENOR BRAGA PARAGUASSU (Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo)

RALDO LUIS GIACHETI Prof Campus de Bauru) (UNESP =

Prof. Assoc. EDUARDO CLETO PIRES (Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo)

or Gulllell

Prof. Dr. **PETER GRATHWOHL** (Universidade de Tübingen - Alemanha)

JOSÉ CARLOS A CINTRA Coordenador da Área de Geotecnia Presidente da Comissão de Pós-Graduação da EESC

"A pessoa criativa é como uma galáxia fecundando estrelas...Não importa o brilho ou a capacidade de combustão de cada uma delas: o essencial é produzi-las".

Giselda Laporta Nicolelis

AGRADECIMENTOS

Desejo inicialmente agradecer ao meu orientador <u>Professor Dr. Lázaro Valentin</u> <u>Zuquette</u> pelo incentivo, confiança na idealização desta pesquisa e apoio dado ao meu projeto de realizar esta pesquisa em convênio sanduíche com o Departamento de Geologia Aplicada do Instituto de Geologia, da Universidade de Tübingen, Alemanha, e pelo espírito de jovialidade.

Igualmente, desejo agradecer ao <u>Professor Dr. Peter Grathwohl</u> do Departamento de Geologia Aplicada da Universidade de Tübingen, Alemanha, pela co-orientação e contribuição para a realização deste trabalho, com numerosos e valiosos conselhos na realização dos ensaios de laboratório e na análise dos resultados e, principalmente, pelo estímulo dado para o meu desenvolvimento através de orientação profissional, de discussões claras e de constantes incentivos.

Ao Coordenador da Pós- Graduação do Departamento de Geotecnia da Escola de Engenharia da USP, Professor Dr. José Carlos A. Cintra pela oportunidade oferecida de voltar a trabalhar neste Departamento e pelo incentivo à cooperação científica entre a Universidade de São Paulo e a Universidade de Tübingen.

Agradeço ao Diretor do Instituto de Geologia da Universidade de Tübingen, Alemanha, Prof. Dr. Georg Teutsch pela disponibilidade de realização de todos os ensaios no Laboratório de Hidrogeoquímica do Departamento de Geologia Aplicada deste Instituto e que gerou a presente pesquisa. Esta foi uma oportunidade única para desenvolver e aperfeiçoar as técnicas laboratoriais e para abrir novos intercâmbios entre os dois Departamentos.

A todos os professores e colegas do Departamento de Geologia Aplicada da Universidade de Tübingen e em especial a Christina Eberhardt e Ingo Klenk pelo apoio na realização dos ensaios de dissolução em colunas e ensaios de difusão em amostras não saturadas e pelas valiosas asserções e constantes discussões esclarecedoras. A todas as assistentes técnicas do Laboratório de Hidrogeoquímica, Bernice Nisch, Renate Riehle, Renate Seelig e Anne Hartmann-Renz que tornaram possível o meu fácil contato com as técnicas de laboratório, pelo incentivo e ajuda na realização dos ensaios experimentais. Sem apoio desta equipe seria impossível a realização deste trabalho.

A todos os colegas do Departamento de Geotecnia da Escola de Engenharia da USP com quem tive a felicidade de conviver durante parte do Doutorado e em especial a Danieli Ferreira pelas valiosas sugestões e correções durante a fase de redação da Tese e a Janaina Barrios Palma, Aline Maria M. de Lima e Joseli Ferreira pelo companheirismo. Agradeço a todos os Professores e funcionários pelas contribuições para o meu enriquecimento profissional.

Ao Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD) pela oportunidade e pelo suporte financeiro através de bolsa de doutorado sanduíche, durante o período em que foram realizados os ensaios de laboratório na Universidade de Tübingen, Alemanha.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro durante a segunda parte de Doutorado.

À Professora Mary Domingos Torres pela correção ortográfica e gramatical da tese.

A todos que contribuíram de forma material e humana na realização desta Tese e principalmente aos meus pais Haroldo e Heloisa e a meu namorado Matthias Reckhorn pela paciência e carinho que continuamente me estimularam e me encorajaram para este trabalho.

SUMÁRIO

Pág.

LI	STA DE F	IGURA	\S	i
LI	STA DE T	ABEL	AS	vii
LISTA DE SÍMBOLOS				х
LI	STA DE A	BREV	IATURAS	xiii
RE	ESUMO			xiv
ΔF	STRACT	•		XV
/ \-				
1	INTROE	OUÇÃO)	01
	1.1	Cons	iderações Preliminares	01
	1.2	Impo Hidro	rtância do Tema em Geotecnia Ambiental, ogeologia e Hidrologia	02
	1.3	Obje	tivos	05
2	REVISÃ	O BIB	LIOGRÁFICA	08
	2.1	Cons	iderações Preliminares	08
		2.1.1	Característica da Gasolina	09
		2.1.2	Propriedades Físico-Químicas dos Hidrocarbonetos da Gasolina	09
		2.1.3	Migração dos Hidrocarbonetos da Gasolina	13
	2.2	Princ	rípios Físicos e Químicos	15
		2.2.1	Mecanismos de Transporte de Soluto	15
		2.2.2	Processos Hidrodinâmicos	16
			2.2.2.1 Advecção	17
			2.2.2.2 Dispersão Hidrodinâmica	17
		2.2.3	Transferência de Massa por Difusão em Meio Poroso Saturado	18
			2.2.3.1 Movimento Browniano	21
			2.2.3.2 Cálculo dos Coeficientes de Difusão em Gases e em Líquidos	23
			2.2.3.3 Difusão no meio poroso em estado permanente: o coeficiente de difusividade efetivo	27
			2.2.3.4 Difusão transiente: o coeficiente de difusão aparente .	30
		2.2.4	Transferência de Massa por Difusão em Meios Porosos não Saturados	33

		2.2.4.1 Difusão da fase vapor na zona não saturada	33		
		2.2.4.2 Medida dos Coeficientes de Difusão : Ensaio Time-Lag	39		
2.3	Ciné	tica da Dissolução da Fase Líquida não Aquosa	42		
	2.3.1	Solubilidade Aquosa dos Compostos Orgânicos da Gasolina	43		
		2.3.1.1 Solubilidade de Misturas de Compostos Orgânicos : lei de Raoult	43		
		2.3.1.2 Aumento da Solubilidade : Cosolventes	44		
		2.3.1.2.1 Modelo UNIFAC	45		
		2.3.1.2.2 Modelo Log-Linear	46		
		2.3.1.2.3 Aproximações pelo Excesso de Energia Livre	48		
		2.3.1.2.4 Modelo ARSOL	48		
		2.3.1.3 Resultados Experimentais	49		
	2.3.2	Cinética da Dissolução	50		
		2.3.2.1 Modelo da Difusão do Filme	52		
		2.3.2.2 Dissolução de Misturas Complexas: Difusão de dois filmes	55		
		2.3.2.3 Dissolução de Plumas de NAPL	58		
		2.3.2.4 Modelos Multifásicos da Dissolução do NAPL e Resultados Experimentais	62		
2.4	Anál	ise de Risco – Taxa de Dissolução	65		
	2.4.1	comprimento das zonas de transferência de Massa : Fluxo Máximo e Concentração Máxima	66		
2.5	Biod	egradação de Compostos Orgânicos	72		
MATER	RIAISE	MÉTODOS	74		
3.1	Intro	dução	74		
3.2	Desc	rição do Local	75		
3.3	Ensaios Preliminares				
	3.3.1	Caracterização da Gasolina	78		
	3.3.2	Caracterização do Solo	81		
3.4	Anál	ise Cromatográfica	82		
3.5	Ensa	aio de Equilíbrio em Lote	85		
	3.5.1	Ensaio de Equilíbrio em Lote com Gasolina	85		
		3.5.1.1 Preparação dos Frascos de Vidro	86		
		3.5.1.1 Preenchimento dos Frascos de Vidro	86		
		3.5.1.2 Análise Cromatográfica das Concentrações Aquosas dos Compostos da Gasolina	86		

	_	
ANÁLIS	SE DOS	S RESULTADOS
	3.1.4	Determinação da Massa dos Compostos Volatilizados e Adsorvidos no Carbono Ativado
	3.7.3	Procedimento do Ensaio
	3.7.2	Contaminação das Amostras
	3.7.1	Preparação dos Corpos de Prova
3.7	Ensa	ios de Difusão em Coluna em Solos não Saturados
		3.6.4.2 Medida da Turbidez da Água
		Total na Água (NPOC)
	ა.0.4	3641 Determinação do Contejúdo de Carbono Orgânico
	264	ao final do Ensalo de Dissolução
	3.6.3	Análise da Concentração dos Compostos Orgânicos no Solo
	3.0.2	Gasolina por Cromatografia Gasosa
	240	3.6.1.4 Velocidade de Huxo de Agua
		3.6.1.3 Ensaio de Dissolução
		Oxigenada
		3.6.1.2.2 Injeção da Gasolina Pura e Gasolina
		3.6.1.2.1 Preparação das Misturas de Gasolina e Etanol
		Amostras
		3.6.1.2 Preparação das Misturas e Contaminação das
		3.6.1.1.3 Determinação da Porosidade do Solo
		3.6.1.1.2 Vedação das Colunas e Saturação com Água
		3.6.1.1.1 Preenchimento das Colunas
		3.6.1.1 Preparação das Amostras e Colunas
	3.6.1	Procedimento dos Ensaios em Colunas
3.6	Ensa	ios de Dissolução em Colunas
	3.5.3	Análise de Erros
		3.5.2.4 Análise Cromatográfica das Concentrações Aquosas
		3.5.2.3 Preenchimento dos Frascos de Vidro
		3.5.2.2 Preparação dos Frascos de Vidro
		3.5.2.1 Preparação das Misturas de Gasolina e Etanol

4.2	Ensa	ios de Caracterização do Solo
4.3	Ensa	ios de Equilíbrio em Lote
	4.3.1	Determinação da Concentração Aquosa dos Compostos Orgânicos Em equilíbrio de Fases: Água e Gasolina
	4.3.2	Estudo do Aumento da Concentração Aquosa em Função da Porcentagem de Etanol na Mistura
	4.3.3	Comportamento ao longo do Tempo nos Ensaios de Equilíbrio em Lote
	4.3.4	Potência de Cosolvência dos Compostos Estudados em Misturas de Gasolina-Etanol-Água
	4.3.5	Coeficiente de Partição Gasolina-Água dos Compostos da Gasolina Estudados
	4.3.6	Análise de Erros
4	Diss	olução da Gasolina nos Ensaios em Colunas
	4.4.1	Saturação Residual
	4.4.2	Determinação da Concentração Aquosa em Equilíbrio de Fases envolvendo Água e Gasolina
	4.4.3	Dissolução ao Longo do Tempo dos Compostos da Gasolina .
	4.4.4	Análise da concentração dos compostos orgânicos no solo ao final do ensaio de dissolução
5	Ensa	ios Analíticos
	4.5.1	Determinação do conteúdo de carbono orgânico TOTAL na água (NPOC)
	4.5.2	Medida da turbidez da água
6	Ensa	io de Difusão em Solos não Saturados
	4.6.1	Determinação da concentração máxima dos compostos orgânicos na fase aquosa, na fase orgânica e na fase gasosa
	4.6.2	Cálculo dos Coeficientes de Difusão em Gases e em Líquidos para os compostos estudados
	4.6.3	características das colunas ensaiadas após contaminação
		4.6.3.1 Determinação da taxa de volatilização e do coeficiente de difusão efetivo gasoso dos compostos orgânicos da gasolina - ensaio 1
		4.6.3.2 Determinação do coeficiente de difusão na fase aquosa , na fase orgânica, gasoso e gasoso efetivo
		4.6.3.3 Determinação da taxa de volatilização e do coeficiente de difusão efetivo gasoso dos compostos orgânicos da gasolina - ensaio 2
		4.6.3.4 Determinação da massa dos compostos volatilizados nos ensaios 1 e 2
	4.6.4	Espessura do Filme Gasoso Estagnado

5	MODELAGEM NUMÉRICA DO TRANSPORTE DE COMPOSTOS ORGÂNICOS		180	
	5.1	Descrição do Mod	elo	181
		5.1.1 Capacidades	e Limitações	181
		5.1.2 Condições de	Contorno e Iniciais	183
		5.1.3 Aplicações de	o Modelo	184
	5.2	Modelagem da tax orgânicos da gaso	a de volatilização dos compostos lina na zona não saturada	185
6	CONCL	JSÕES		195
7	REFER	NCIAS BIBLIOGRÁ	FICAS	199
AN	IEXO 1 -	romatografia Gaso	osa	
AN	IEXO 2 -	abelas de Cálculo lidrocarbonetos da olumétricas Gasol	das Concentrações Aquosas dos I Gasolina para diferentes Proporções ina/Água	

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

FIGURA 1.1 Derramamento de um tanque de gasolina	02
FIGURA 1.2 Distribuição dos dutos no Brasil (PETROBRÁS, 1998)	04

FIGURA 2.1 - Comparação entre a composição das gasolinas produzidas na Alemanha, Brasil e Estados Unidos. a) Fonte Firma ARAL (1996) - Alemanha; b) REPLAN/DIDES/SEQUAL (1996); Tanque 4627 - Brasil; c) Projeto 45-API- U.S.A (1997)	10
FIGURA 2.2 - Algumas formas de ocorrência dos compostos da gasolina quando em contato com o meio poroso: como glóbulos desconectados que podem ser volatilizados ou podem solubilizar na superfície de infiltração por precipitação, ou adsorvidos na superfície dos minerais por atração intermolecular entre sorbado e sorvente	13
FIGURA 2.3 - Processos que afetam o espalhamento do contaminante no ambiente subsuperficial (GRATHWOHL, 1998)	16
FIGURA 2.4 - Difusão de partículas em casos de 1D (Eq. 2.7), 2D e 3D (Eq. 2.10). Todas as curvas são calculadas para Dt= ¼ (σ = ½) (GRATHWOHL, 1998)	23
FIGURA 2.5 - Coeficiente de difusão do tricloroeteno (TCE) no ar (Eq. 2.11) e na água (Eqs. 2.12 a 2.15) em função da temperatura. Cálculos baseados no $V_{g,TCE}$ = 93,5 cm ³ /mol; V_{TCE} = 107,1 cm ³ /mol; m_{TCE} = 131,51 g/mol; ρ_{TCE} = 3,4 nm (GRATHWOHL, 1998)	26
FIGURA 2.6 - O coeficiente e os regimes de difusão em função do tamanho dos poros (WEISZ,1973)	27
FIGURA 2.7 - Impacto das isotermas de sorção não-linear de Freundlich no fator de retardamento e na difusividade (R' _p e 1/D' _a são normalizados : (ε +ρ K _{Fr} C ^{1/n-1})/ (ε +ρ K _{Fr}). Neste exemplo ε e ρ são 0,1 e 2,4 respectivamente (GRATHWOHL, 1998)	32
FIGURA 2.8 - Difusividades na zona não saturada em função da porosidade preenchida por ar. GRATHWOHL (1998)	37
FIGURA 2.9 - Difusão através de uma camada de argila. Símbolos: ic: dentro da câmara; oc: fora da câmara; linha sólida: dados calculados pela Eq. 2.30; linha tracejada: relação linear – Eq. 2.31;	

	inclinação (dM/dt) e intercepto (M) são proporcionais a $D_{\rm e}$ e $\alpha_{\rm r}$ respectivamente (Eq.: 2.32 e 2.33) (GRATHWOHL, 1998)	40
Figura 2.10) - Representação esquemática do processo de dissolução na escala macroscópica e microscópica (FEENSTRA e GUIGUER, 1996)	51
FIGURA 2.11	- Esquema simplificado da liberação de contaminante na água subterrânea (Q = vazão; A = área perpendicular a direção de fluxo; A _c = área total interfacial entre material contaminado e água subterrânea ("área de contato"); C _{w,sat} = concentração aquosa constante na interface (em equilíbrio de fases), C _w = concentração na fase aquosa móvel; F = taxa de dissolução; k_1 = coeficiente de transferência de massa. GRATHWOHL (1998); WEI β (1998)	54
FIGURA 2.12	2 - Esquema simplificado da dissolução de um glóbulo de NAPL (em cinza) pelo modelo de difusão do filme (a = raio do grão; r _b : raio do glóbulo retido no poro; δ = espessura efetiva da camada de água estagnante, isto é, filme). (GRATHWOHL, 1998)	54
FIGURA 2.13	B - Vista esquemática do modelo de dois filmes estagnantes. Assume-se que a transferência de massa através de ambos os filmes é controlada pela primeira lei de Fick. Na interface entre ambos os filmes, o equilíbrio é assumido e as concentrações em ambos os lados são controladas pelos coeficientes de partição dos componentes entre a fase orgânica e água. As constantes $\delta_0 e \delta_W$ referem-se, respectivamente, às espessuras dos filmes na fase orgânica e na fase aquosa; C _{i,o} e C _{i,w} são as concentrações na fase orgânica e aquosa, respectivamente (GRATHWOHL, 1998)	56
FIGURA 2.14	 Taxas de dissolução normalizadas de PAHs de uma pluma de alcatrão (óleo) em função da velocidade de fluxo comparadas com as taxas de dissolução previstas pelos modelos (Eq. 2.59), para diferentes valores de dispersividade vertical transversal (αt). Comprimento da pluma igual a 1 metro. (LOYEK, 1997) 	60
FIGURA 2.15	5 - Aumento de C _w /C _{w,sat} na zona contaminada. Inicialmente a taxa de dissolução do contaminante ocorre com o fluxo máximo. Depois de uma certa distância, o gradiente de concentração se nivela e as condições de equilíbrio (concentração máxima) são alcançadas. A constante X _{sat} representa o comprimento da zona de transferência de massa	68

FIGURA 3.1 - Mapa de localização da área de estudo contendo informações geológicas locais. Modificado de DAEE (1975)	76
FIGURA 3.2 - Comparação entre a composição das gasolinas : a) gasolina normal utilizada na Alemanha (Firma ARAL) e b) gasolina A utilizada no Brasil	80

FIGURA 3.3	- Amostrador automático do cromatógrafo gasoso Carlo Erba HRGC 5160
FIGURA 3.4	- Cromatógrafo gasoso Carlo Erba HRGC 5160 com detector tipo ionizador de chama
FIGURA 3.5	- Esquema do ensaio de dissolução em colunas
FIGURA 3.6	- Ensaio de dissolução em colunas. Todas as nove colunas foram ensaiadas ao mesmo tempo. Observa-se a bomba peristáltica utilizada nos ensaios e o garrafão onde foi armazenado a água deaerada que era bombeada para dentro das colunas. No topo superior da foto observa-se vidros invertidos utilizados nos ensaios de equilíbrio em lote
FIGURA 3.7	- Detalhe das 9 colunas de solo durante o ensaio de dissolução em colunas
Figura 3.8 -	Ensaio de dissolução em colunas. a) Detalhe da coluna mostrando o filtro de areia de 2 cm utilizado na base e no topo da amostra e a fita teflon utilizada para selar a coluna. Observou-se algumas bolhas de ar no filtro durante o decorrer dos ensaios; b) Coleta de água para análise de turbidez
FIGURA 3.9	- Equipamento de análise de carbonos totais dissolvidos em água (highTOC Analysator) da firma Elementar Analysysteme GmbH
FIGURA 3.10	0 - Turbidímetro Nefelométrico da Firma Hach , Modelo : 2100N
FIGURA 3.1	1 - Esquema do ensaio de difusão em amostra não saturada
FIGURA 3.12	2 - Ensaio de difusão em solo não saturado. a) Coluna em PVC conectada ao equipamento de medida de gases (PID), ao fundo o termômetro para medir a temperatura na sala; b) Detalhe da coluna mostrando os 4 furos feitos na tampa superior por onde circulava-se o ar

FIGURA 4.1	 Comparação entre : a) a porcentagem em peso dos 13 compostos da gasolina obtidos a partir da análise cromatográfica da gasolina e b) a porcentagem em peso de cada composto da gasolina (fornecido pela Firma ARAL) 	112
FIGURA 4.2	 Concentrações dos compostos da gasolina na fase aquosa em equilíbrio com a fase orgânica (gasolina) medidas por cromatografia gasosa e calculadas pela lei de Raoult (Eq. 2.39). A linha azul mostra a regressão dos dados em escala log (y =1,36 x ^{0,88}; R² = 0,989) 	115
FIGURA 4.3	- Concentrações aquosas dos componentes da gasolina. Sistema gasolina-etanol-água. Relação gasolina oxigenada/etanol igual a 1:10. A linha azul mostra a regressão linear dos dados em escala log	118
FIGURA 4.4	- Concentrações aquosas dos compostos da gasolina calculadas (linhas: Eq. 2.39; γ =1) e obtidas experimentalmente(símbolos) em função do aumento da	

	proporção volumétrica água/gasolina	120
FIGURA 4.5	 Concentrações aquosas dos compostos da gasolina obtidas experimentalmente (símbolos) com o aumento da fração volumétrica de etanol. As curvas exponenciais de tendência foram estimadas pelo programa EXCEL (linhas tracejadas) 	122
FIGURA 4.6	- Concentrações aquosas calculadas (linhas; Eq. 2.40 combinada com Eq. 2.39) e observadas (símbolos) dos compostos da gasolina oxigenada em função do aumento da proporção volumétrica gasolina oxigenada/água. A potência de cosolvência (σ) varia de 3.7 a 6 (veja Tabela 4.5); f _{c,1} = 0,1; 0,2; f _{c,10} = 0,01; 0,02; f _{c,100} = 0,001; 0,002; f _{c,100} = 0,0001)	123
FIGURA 4.7	- Concentrações aquosas medidas dos compostos da gasolina em misturas gasolina-etanol-água. As frações volumétricas de etanol medidas são iguais 0,001; 0,002; 0,01; 0,02; 0,1 e 0,2	125
FIGURA 4.8	- Relação entre os valores de (σ) em função do coeficiente de partição água-octanol para o benzeno, tolueno, etilbenzeno, p- xileno, o-xileno, 1,2,3 trimetilbenzeno e indano, como proposto por MORRIS et al. (1988, Eq. 2.43)	126
FIGURA 4.9	 Coeficiente de partição calculados (linhas; Eq. 2.45) e observadas (símbolos) dos compostos orgânicos da gasolina oxigenada em função da fração volumétrica de etanol na fase aquosa 	128
Figura 4.10	 Concentração dos compostos da gasolina na fase aquosa em equilíbrio com a fase orgânica (gasolina) prevista pela lei de Raoult (Eq. 2.39). A linha azul mostra a regressão dos dados em escala log 	135
FIGURA 4.1	1 - Resultados obtidos dos ensaios de dissolução na coluna 1 com gasolina. Comportamento da concentração aquosa ao longo do tempo	136
FIGURA 4.12	2 - Resultados obtidos dos ensaios de dissolução na coluna 4 com gasolina mais 10% de etanol. Comportamento da concentração aquosa ao longo do tempo	136
FIGURA 4.13	3 - Resultados obtidos dos ensaios de dissolução na coluna 6 com gasolina mais 20% de etanol. Comportamento da concentração aquosa ao longo do tempo	137
Figura 4.14	4 - Resultados obtidos dos ensaios de dissolução na coluna 8 com gasolina mais 30% de etanol. Comportamento da concentração aquosa ao longo do tempo	137
Figura 4.15	5 - Resultados dos ensaios de dissolução em colunas. Gráfico variação da massa/massa inicial ao longo do tempo em quatro tipos de colunas : com gasolina pura; com gasolina com 10% de etanol; com gasolina com 20% de etanol; com gasolina com 30% de etanol	139
Figura 4.16	5a - Resultados dos ensaios de dissolução em colunas. Gráfico variação da massa/massa inicial de 6 compostos ao longo do tempo em quatro tipos de colunas : com gasolina pura; com gasolina com 10% de etanol; com gasolina com 20% etanol; com gasolina com 30% de etanol	140

FIGURA 4.16b - Resultados dos ensaios de dissolução em colunas. Gráfico variação da massa/massa inicial de 6 compostos ao longo do tempo em quatro tipos de colunas : com gasolina pura; com gasolina com 10% de etanol; com gasolina com 20% etanol; com gasolina com 30% de etanol	141
FIGURA 4.17 - Comparação da redução percentual de massa dos compostos da gasolina ao final do ensaio de dissolução em colunas	142
FIGURA 4.18 - Relação entre tempo de dissolução em água dos compostos orgânicos da gasolina e a saturação residual por gasolina nos ensaios de dissolução em colunas. Dados calculados segundo as Equações 4.13 e 4.14 nas colunas 1, 4, 6 e 8. As linhas representam as regressões potenciais dos dados calculados (símbolos)	146
FIGURA 4.19 - Relação entre tempo de dissolução em água dos compostos orgânicos da gasolina e o fator de retardamento nos ensaios de dissolução em colunas. Dados calculados segundo as Equações 4.13 e 4.14 nas colunas 1, 4, 6 e 8. As linhas representam as regressões lineares dos dados calculados (símbolos)	147
FIGURA 4.20 - Comparação dos resultados obtidos e calculados da concentração aquosa efluente da coluna 1 (gasolina pura) em função do tempo. As linhas representam os resultados calculados a partir da equação de Ogata & Banks (1961); os símbolos representam os resultados obtidos no ensaio	149
FIGURA 4.21 - Comparação dos resultados obtidos e calculados da concentração aquosa efluente da coluna 4 (gasolina com 10% de etanol) em função do tempo. As linhas representam os resultados calculados a partir da equação de Ogata & Banks (1961); os símbolos representam os resultados obtidos no ensaio.	150
FIGURA 4.22 - Fração mássica dos compostos da gasolina retida no solo ao final dos ensaios de dissolução em colunas. Coluna 1	153
FIGURA 4.23 - Fração mássica dos compostos da gasolina retida no solo ao final dos ensaios de dissolução em colunas. Coluna 4	153
FIGURA 4.24 - Fração mássica dos compostos da gasolina retida no solo ao final dos ensaios de dissolução em colunas. Coluna 6	154
FIGURA 4.25 - Fração mássica dos compostos da gasolina retida no solo ao final dos ensaios de dissolução em colunas. Coluna 8	154
FIGURA 4.26 - Variação do conteúdo de carbono orgânico dissolvido em água ao longo do tempo no ensaio de dissolução em colunas	155
FIGURA 4.27 - Análise da turbidez da água ao longo do tempo no ensaio de dissolução em colunas	156
FIGURA 4.28 - Comparação da concentração dos compostos orgânicos da gasolina na fase gasosa, na fase orgânica e na fase aquosa	161
FIGURA 4. 29 - Taxa de volatilização dos compostos da gasolina em função do tempo. Resultados do Ensaio 1	166
FIGURA 4. 29 - Gráfico comparativo entre os dados experimentais e os calculados de coeficientes de difusão efetivo gasoso de 11	

compostos orgânicos da gasolina - Ensaio 1	168
FIGURA 4.31 - Gráfico comparativo entre os coeficientes de difusão gasoso, gasoso efetivo, na fase orgânica e aquoso	170
FIGURA 4. 32 - Taxa de volatilização dos compostos da gasolina em função do tempo. Resultados do Ensaio 2	172
FIGURA 4. 33 - Gráfico comparativo entre os dados experimentais e os calculados de coeficientes de difusão efetivo gasoso de 11 compostos orgânicos da gasolina - Ensaio 2	174

FIGURA 5.1- Dia	agrama de fluxo do modelo computacional R-UNSAT	182
FIGURA 5.2 - Dia	agrama de Fluxo do modelo de transporte do R-UNSAT	183
FIGURA 5.3 - Co gasi colu	ncentração na fase gasosa dos compostos orgânicos da olina em função do tempo. H = altura de referência da una	187
FIGURA 5.4 - Co con	omparação entre a concentração na fase gasosa de seis npostos da gasolina	189
FIGURA 5.5 - So varia con base	olução analítica da modelagem numérica mostrando a ação da concentração na fase gasosa de quatro npostos da gasolina em função da distância em relação à e da amostra	190
FIGURA 5.6 - Par que pres vola	rtição da massa dos compostos da gasolina como: a massa e permanece na fase imiscível (eixo y esquerdo), a massa sente na zona não saturada (eixo y direito) e a massa atizada para a atmosfera (eixo y esquerdo)	193
FIGURA 5.7 - Tax tem	a de volatilização dos compostos da gasolina em funçãodo po. Resultados da simulação numérica	194

LISTA DE TABELAS

Pág.

CAPÍTULO 2

TABELA 2.1	 Coeficientes de difusão no ar (Dar) e na água (Daq) de alguns compostos orgânicos presentes na gasolina (calculados pela Eq.2.11 e pela Eq. 2.14). Todos os dados obtidos a 25 °C; valores em parênteses são medidos no ar por LUGG, 1968 e na água por HAYDUK e LAUDIE, 1974. Adaptado de GRATHWOHL, 1998 	27
TABELA 2.2	- Métodos para calcular o coeficiente de difusão efetivo D_e do coeficiente de difusão no ar D_{ar} , sendo que <i>n</i> é a porosidade total e n _g o volume de poros preenchidos por ar. Modificado de KLENK (1998)	36
TABELA 2.3	- Coeficientes de difusão aparente na zona não saturada calculados para alguns compostos da gasolina, obtidos através do coeficiente de difusão efetivo (calculado pela eq. 2.27, com k = 3,1 e l = 2) e calculados pela Eq. 2.29, para areia e silte a 25 °C. (Modificado de SALLAM et al., 1984; RESINGER e GRATHWOHL,1996)	38
TABELA 2.4	- Correlações empíricas para o cálculo do número de Sherwood	55
TABELA 2.5	- Definições de k, δ e A₀ para diferentes tipos de partição do contaminante (como glóbulos ou plumas) (WEIβ,1998)	69

CAPÍTULO 3

TABELA 3.1	- Comparação da composição das gasolinas utilizadas na Alemanha (Fonte : Firma ARAL, 1997) com a gasolina utilizada no Brasil (Fonte: PETROBRÁS, 1997)	79
TABELA 3.2 ·	- Propriedades físico-químicas dos compostos da gasolina	81
TABELA 3.3	 Equipamento utilizado para análise química dos hidrocarbonetos aromáticos e alcenos - Cromatógrafo Gasoso com detectores ECD/FID para determinação da concentração dos hidrocarbonetos na fase aquosa 	83
TABELA 3.4	 Equipamento utilizado para análise química dos hidrocarbonetos aromáticos e alcenos para determinação da concentração dos hidrocarbonetos na fase gasosa 	83

TABELA 3.5 - Configuração do aparelho e parâmetros de análise do

cromatógrafo gasoso CARLO ERBA HRGC 5160 com detector tipo ionizador de chama	87
TABELA 3.6 - Concentração dos compostos da gasolina na solução padrão .	87
TABELA 3.7 - Característica iniciais dos ensaios em coluna	94
TABELA 3.8 - Materiais utilizados para o ensaio de dissolução em colunas	95
TABELA 3.9 - Descrição do equipamento utilizado para medir a turbidez da água nos ensaios de dissolução em coluna	101
TABELA 3.10 - Características dos corpos de prova	103
TABELA 3.11 - Configuração do aparelho e parâmetros de análise do cromatógrafo gasoso GC/MS da Firma Hewlett Tekmar™, Modelo HP 6890	107
	107

TABELA 4.1	 Porcentagem dos compostos orgânicos na gasolina estudada e as suas respectivas concentrações na fase aquosa e na fase orgânica. Comparação com os dados fornecidos pela Firma ARAL 	11
TABELA 4.2	 Valores de umidade (w), massa específica dos sólidos (ρ_s), análise granulométrica e fração de carbono orgânico (f_{oc}) obtidos em ensaios realizados em amostras deformadas 	11
TABELA 4.3	 Concentração aquosa dos hidrocarbonetos da gasolina obtidos nos ensaios de equilíbrio em lote para diferentes proporções volumétricas gasolina/água 	11
TABELA 4.4	 Concentração aquosa dos hidrocarbonetos da gasolina nos ensaios de equilíbrio em lote para diferentes proporções volumétricas gasolina oxigenada/água 	11
TABELA 4.5	- Composição inicial da gasolina utilizada nos ensaios de equilíbrio em lote	11
Tabela 4.6	- Erros analisados para as concentrações aquosas previstas de 12 compostos orgânicos da gasolina em sistema gasolina-água e gasolina-etanol-água	12
TABELA 4.7	- Característica dos ensaios em coluna após contaminação	13
TABELA 4.8	 Parâmetros calculados utilizando-se a fração mássica do composto orgânico na gasolina obtida por análise cromatográfica da gasolina e os dados de saturação residual e velocidade de fluxo de água dos ensaios em coluna 	14
TABELA 4.9	 Comparação entre as concentrações dos compostos orgânicos da gasolina na fase gasosa calculadas pela Eq. 4.16 (Método 1) e pela Eq. 4.17 (Método 2) 	15
TABELA 4.1	0 - Comparação entre a concentração dos compostos orgânicos da gasolina na fase aquosa (Eq. 3.29), na fase orgânica (Eq. 4.19) e na fase gasosa do solo (Eq. 4.16)	16

TABELA 4.11 - Coeficientes de difusão no ar (Dar) dos compostos orgânicos

da gasolina calculados pelo método FSG (Eq.2.11) à 20 °C	162
TABELA 4.12 - Característica dos ensaios de difusão em solos não saturados, após contaminação das amostras	163
TABELA 4.13 - Determinação do coeficiente de difusão efetivo gasosono ensaio com a coluna 1 (Eq. 4.20)	167
TABELA 4.14 - Comparação entre os coeficientes de difusão efetivo gasoso obtidos no primeiro ensaio e os calculados segundo seis métodos distintos publicados na literatura	168
TABELA 4.15 - Determinação do coeficiente de difusão efetivo gasosono ensaio com a coluna 2 (Eq. 4.20)	173
TABELA 4.16 - Comparação entre os coeficientes de difusão efetivo gasoso obtidos no segundo ensaio e os calculados segundo seis métodos distintos publicados na literatura	173
TABELA 4.17 - Fração da massa volatilizada dos compostos orgânicos da gasolina	175
TABELA 4.18 - Variação da espessura do filme na fase vapor e na fase orgânica em função do tempo de ensaio. Ensaio 1	178
TABELA 4.19 - Variação da espessura do filme na fase vapor e na fase orgânica em função do tempo de ensaio. Ensaio 2	179

TABELA 5.1 - Parâmetros de entrada para a simulação numérica	186
TABELA 5.2 - Comparação entre o coeficiente de difusão gasoso	
calculado pelo método FSG e obtido da simulação numérica	190

LISTA DE SÍMBOLOS

Por ser um trabalho que abrange tanto a geotecnia, como a engenharia química e a hidrogeologia, a simbologia utilizada neste trabalho é baseada nestas áreas de conhecimento.

- a = Raio do grão ou da partícula [L]
- A = Área perpendicular à direção de fluxo [L²]
- $A_0 = A_1 = A_1 = A_1 = A_1 = A_2 = A_2$
- $A_c = A_r = A_r e a da interface entre NAPL e fase aquosa [L²]$
- B_p = Largura da seção transversal representativa da pluma [L]
- Caq = Concentração do soluto na fase aquosa [M/L3]
- Cg = Concentração do soluto na fase vapor [M/L3]
- Cw = Concentração do soluto na água [M/L3]
- C^I^W = Concentração aquosa do soluto i de uma mistura complexa [M/L³]
- C_i^c = Solubilidade do soluto i no cosolvente puro [mol/L]
- C_im = Concentração do soluto na mistura água-cosolvente [M/L³]
- d = Espessura de uma camada ou diâmetro do grão [L]
- d_s = Densidade do sólido [M/L³]
- D = Coeficiente de difusão molecular [L²/t]
- D' = Difusividade relativa, normalizado []
- D_a = Coeficiente de difusão aparente [L²/t]
- D_{ag} = Coeficiente de difusão aparente na zona não saturada [L²/t]
- Dar = Coeficiente de difusão para pares de gases apolares [L²/t]
- D_{aq} = Coeficiente de difusão na fase aquosa [L²/t]
- D_e = Coeficiente de difusão efetivo [L²/t]
- D_{eg} = Coeficiente de difusão gasoso efetivo [L²/t]
- Dg = Coeficiente de difusão na fase gasosa [L²/t]
- D_I = Coeficiente de dispersão hidrodinâmico [L²/T]
- D_p = Coeficiente de difusão do poro [L²/t]
- Dt = Dispersão mecânica [L²/T]
- e = Índice de vazios []

F =	Fluxo difusivo [M/L²t]
$F_{stat} =$	Fluxo difusivo no estado permanente [M/L²t]
f _c =	Fração volumétrica de cosolvente na fase aquosa [-]
f _i =	Fração mássica do composto orgânico i na fase orgânica [-]
H =	Constante da lei de Henry [-]
i =	Gradiente hidráulico [-]
k1 =	Coeficiente de transferência de massa em líquidos [L/T]
K =	Condutividade hidráulica [L/T]
$K_B =$	Constante de Boltzmann [1,38066 . 10 ⁻²³ J/K]
K _d =	Coeficiente de distribuição [L ³ /M]
$K_i{}^{f\!\nu\nu}=$	Coeficiente de partição combustível-água [-]
$K_{FR} =$	Coeficiente de sorção de Freundlich [L ³ /M]
K _{oc} =	Coeficiente de partição carbono orgânico/água [L³/M]
$K_{ow} =$	Coeficiente de partição octanol/água
Lp =	Comprimento da pluma [L]
M _{i,T}	Massa total do composto orgânico i no solo [M]
m _{ar} =	Massa molecular do ar [g/mol]
m _g =	Massa molecular do gás difuso [g/mol]
$MW_{f} =$	Peso molecular do combustível [g/mol]
$MW_i =$	Peso molecular do composto orgânico i [g/mol]
n =	Porosidade intergranular [-]
n = n _e =	Porosidade intergranular [-] Porosidade efetiva (de fluxo) [-]
n = n _e = n _g =	Porosidade intergranular [-] Porosidade efetiva (de fluxo) [-] Porcentagem volumétrica dos poros preenchidos por ar [-]
n = n _e = n _g = n _w =	Porosidade intergranular [-] Porosidade efetiva (de fluxo) [-] Porcentagem volumétrica dos poros preenchidos por ar [-] Teor de umidade volumétrico [-]
n = n _e = n _g = n _w = P =	Porosidade intergranular [-] Porosidade efetiva (de fluxo) [-] Porcentagem volumétrica dos poros preenchidos por ar [-] Teor de umidade volumétrico [-] Pressão ambiente [atm]
n = n _e = n _g = n _w = P = Pe	Porosidade intergranular [-] Porosidade efetiva (de fluxo) [-] Porcentagem volumétrica dos poros preenchidos por ar [-] Teor de umidade volumétrico [-] Pressão ambiente [atm] Número de Peclet [-]
n = n _e = n _g = n _w = P = Pe r =	Porosidade intergranular [-] Porosidade efetiva (de fluxo) [-] Porcentagem volumétrica dos poros preenchidos por ar [-] Teor de umidade volumétrico [-] Pressão ambiente [atm] Número de Peclet [-] Distância radial [L]
n = n _e = n _g = n _w = P = Pe r = Rf =	Porosidade intergranular [-] Porosidade efetiva (de fluxo) [-] Porcentagem volumétrica dos poros preenchidos por ar [-] Teor de umidade volumétrico [-] Pressão ambiente [atm] Número de Peclet [-] Distância radial [L] Fator de retardamento [-]
$n = n_e = n_g = n_w = P = Pe$ $r = R_f = Re = Re$	Porosidade intergranular [-] Porosidade efetiva (de fluxo) [-] Porcentagem volumétrica dos poros preenchidos por ar [-] Teor de umidade volumétrico [-] Pressão ambiente [atm] Número de Peclet [-] Distância radial [L] Fator de retardamento [-]
$n =$ $n_{e} =$ $n_{g} =$ $n_{w} =$ $P =$ Pe $r =$ $R_{f} =$ $Re =$ $Sc =$	 Porosidade intergranular [-] Porosidade efetiva (de fluxo) [-] Porcentagem volumétrica dos poros preenchidos por ar [-] Teor de umidade volumétrico [-] Pressão ambiente [atm] Número de Peclet [-] Distância radial [L] Fator de retardamento [-] Número de Reynolds [-] Número de Schmidt [-]
$n =$ $n_{e} =$ $n_{g} =$ $n_{w} =$ $P =$ Pe $r =$ $R_{f} =$ $Re =$ $Sc =$ $Sh =$	Porosidade intergranular [-] Porosidade efetiva (de fluxo) [-] Porcentagem volumétrica dos poros preenchidos por ar [-] Teor de umidade volumétrico [-] Pressão ambiente [atm] Número de Peclet [-] Distância radial [L] Fator de retardamento [-] Número de Reynolds [-] Número de Schmidt [-] Número de Sherwood [-]
n = $n_e =$ $n_g =$ $n_w =$ P = Pe r = $R_f =$ Re = Sc = Sh = $S_{iw} =$	Porosidade intergranular [-] Porosidade efetiva (de fluxo) [-] Porcentagem volumétrica dos poros preenchidos por ar [-] Teor de umidade volumétrico [-] Pressão ambiente [atm] Número de Peclet [-] Distância radial [L] Fator de retardamento [-] Número de Reynolds [-] Número de Schmidt [-] Número de Sherwood [-]
n = $n_e =$ $n_g =$ $n_w =$ P = Pe r = $R_f =$ Re = Sc = Sh = $S_i^w =$ $S^0 =$	 Porosidade intergranular [-] Porosidade efetiva (de fluxo) [-] Porcentagem volumétrica dos poros preenchidos por ar [-] Porcentagem volumétrico [-] Pressão ambiente [atm] Número de Peclet [-] Distância radial [L] Fator de retardamento [-] Número de Reynolds [-] Número de Schmidt [-] Número de Sherwood [-] Solubilidade líquida do soluto puro [mol/L] Saturação residual do solo por gasolina [-]
n = $n_e =$ $n_g =$ $n_w =$ P = Pe r = $R_f =$ Re = Sc = Sh = $S_r^w =$ $S_r^w =$	Porosidade intergranular [-] Porosidade efetiva (de fluxo) [-] Porcentagem volumétrica dos poros preenchidos por ar [-] Teor de umidade volumétrico [-] Pressão ambiente [atm] Número de Peclet [-] Distância radial [L] Fator de retardamento [-] Número de Reynolds [-] Número de Schmidt [-] Número de Sherwood [-] Solubilidade líquida do soluto puro [mol/L] Saturação residual do solo por gasolina [-]
n = $n_e =$ $n_g =$ $n_w =$ P = P = Pe r = Rf = Re = Sc = Sh = Sw = $S^0 =$ $S_r^0 =$ $S_r^0 =$	Porosidade intergranular [-] Porosidade efetiva (de fluxo) [-] Porcentagem volumétrica dos poros preenchidos por ar [-] Teor de umidade volumétrico [-] Pressão ambiente [atm] Número de Peclet [-] Distância radial [L] Fator de retardamento [-] Número de Reynolds [-] Número de Schmidt [-] Número de Schmidt [-] Solubilidade líquida do soluto puro [mol/L] Saturação residual do solo por gasolina [-] Grau de saturação do solo por gasolina [-]
n = $n_e =$ $n_g =$ $n_w =$ P = P = Pe r = Rf = Re = Sc = Sh = Sh = $S_{t}w =$ $S_{t}w =$ $S_{t}g =$ T =	Porosidade intergranular [-] Porosidade efetiva (de fluxo) [-] Porcentagem volumétrica dos poros preenchidos por ar [-] Teor de umidade volumétrico [-] Pressão ambiente [atm] Número de Peclet [-] Distância radial [L] Fator de retardamento [-] Número de Reynolds [-] Número de Schmidt [-] Número de Schmidt [-] Solubilidade líquida do soluto puro [mol/L] Saturação residual do solo por gasolina [-] Grau de saturação do solo por gasolina [-] Temperatura [K, ºC]

t =	Tempo [t]
t _c =	Tempo de contato [t]
t _{lag} =	Tempo – lag [t], tempo para se chegar a 1/3 da condição de regime permanente
V =	Volume da coluna [L ³]
V =	Velocidade linear [L/T]
Var =	Volume molar do ar [L/mol] t
Vg =	Volume molar do gás difuso [L/mol]
Vg retido=	Volume de gasolina residual na coluna [L ³]
V_{v} =	Volume de vazios [L ³]
$V_w =$	Volume da água [L ³]
W =	Teor de umidade [%]
X =	Distância horizontal [L]
X _{sat} =	Comprimento da zona de transferência de massa [L]

z = Espessura da zona contaminada [L]

SÍMBOLOS GREGOS

- α = Dispersividade [L] ou fator de capacidade [-]
- α_t = Dispersividade transversal [L]
- β = Fração volumétrica de etanol na fase aquosa, coincidindo com o ponto de quebra entre os dois segmentos do modelo linear/log-linear
- δ = Fator de estrangulamento dos poros [] ou espessura do filme [L]
- ϵ = Porosidade total do meio poroso, porosidade intrapartícula []
- γ_i = Coeficiente de atividade na fase orgânica []
- η = Viscosidade dinâmica [N s m⁻²; Pa s; J s m⁻³]
- va = Viscosidade cinemática da água [L²/t]
- θ = Porcentagem volumétrica dos poros preenchidos por gasolina [-]
- ρ = Massa específica do solo [M/L³]
- ρ_d = Massa específica seca do solo [M/L³]
- ρ_f = Densidade do líquido orgânico [M/L³]
- ρ_s = Massa específica dos sólidos [M/L³]
- σ = Desvio padrão ou potência de cosolvência [-]
- τ_{f} = Fator de tortuosidade dos poros []
- χ_i = Fração molar do soluto i [mol/mol]

LISTA DE ABREVIAÇÕES

LNAPLs	Líquido com fase não aquosa mais leve que a água
DNAPL	Líquido com fase não aquosa mais pesado que a água
NAPL	Líquido com fase não aquosa
VOC	Composto orgânico volátil
PAH	Hidrocarbonetos poliaromáticos
HOC	Composto orgânico hidrofóbico
MTBE	Metil-terta-butil éter
ARSOL	Solubilidade de solutos aromáticos em misturas água-solvente
ARSOL ARAL	Solubilidade de solutos aromáticos em misturas água-solvente Aromatik Aliphatik
ARSOL ARAL EPA	Solubilidade de solutos aromáticos em misturas água-solvente Aromatik Aliphatik Environmental Protection Agency
ARSOL ARAL EPA ABNT	Solubilidade de solutos aromáticos em misturas água-solvente Aromatik Aliphatik Environmental Protection Agency Associação Brasileira de Normas Técnicas
ARSOL ARAL EPA ABNT NPOC	Solubilidade de solutos aromáticos em misturas água-solvente Aromatik Aliphatik Environmental Protection Agency Associação Brasileira de Normas Técnicas Non pergeable organic carbon
ARSOL ARAL EPA ABNT NPOC NTU	Solubilidade de solutos aromáticos em misturas água-solvente Aromatik Aliphatik Environmental Protection Agency Associação Brasileira de Normas Técnicas Non pergeable organic carbon Unidadade nefelométrica de Turbidez

RESUMO

FERREIRA, S. B. (2000). *Estudos Laboratoriais para Avaliação do Potencial de Contaminação de Água e de Solo por Gasolina Oxigenada*. São Carlos, 2000. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Em muitos países e principalmente no Brasil, compostos oxigenados tais como etanol e metil terta-butil-éter (MTBE) têm sido adicionados à gasolina em cerca de 26% do seu volume para aumentar a octanagem do motor e diminuir a emissão de monóxido de carbono e os níveis de ozônio na atmosfera. O derramamento de tais gasolinas, referidas como gasolina oxigenada tem um efeito cosolvente, provocando um aumento da concentração dos hidrocarbonetos na água subterrânea. A taxa de dissolução em água da gasolina oxigenada, que é dependente das propriedades químicas dos compostos orgânicos, determinam o grau e a severidade de contaminação da água subterrânea nas vizinhanças do derramamento.

O objetivo do trabalho foi analisar e quantificar o potencial de contaminação da água subterrânea e de solos arenosos residuais dos arenitos da Formação Botucatu por derramamento de gasolina oxigenada. As análises realizadas buscam fornecer dados para a modelagem numérica em casos envolvendo derramamento de gasolina.

Ensaios de equilíbrio em lote e de dissolução em colunas foram realizados objetivando a determinação da concentração aquosa de hidrocarbonetos da gasolina em equilíbrio de fases e a avaliação do tempo estimado para total dissolução em água dos hidrocarbonetos da gasolina pura. Ambos os ensaios analisaram também o efeito cosolvente do etanol na mistura.

Verificou-se a validade da lei de Raoult e do modelo log-linear na determinação da concentração aquosa da gasolina pura e oxigenada. Em colunas de solos não saturados avaliou-se a difusão na fase vapor dos compostos orgânicos da gasolina em função do tempo. Finalizando as análises, fez-se uma simulação numérica do transporte da gasolina em zonas não saturadas fazendo-se uso do programa R-UNSAT.

Palavras-chave: Gasolina Oxigenada; Álcool, Cosolvente, Contaminação; Solubilidade, Dissolução, Compostos Orgânicos, Hidrocarbonetos, Ensaios de Equilíbrio em Lote; Dutos de Petróleo; Derramamento; Problemas Ambientais.

ABSTRACT

FERREIRA, S. B. (2000). Laboratory Studies to Evaluation of the Potential of Groundwater and Soil Contamination by Oxygenated Gasoline. São Carlos, 2000. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

In many countries and mainly in Brazil oxygenated compounds such as ethanol and MTBE have been added to gasoline up to 26% to increase the octane level and to reduce carbon monoxide and ozone levels in the air. The spill of such gasolines, referred as oxygenated gasoline has a potential cosolvent effect, resulting in an increased groundwater concentration of hydrocarbons. The rate of oxygenated gasoline dissolution, which is dependent of the chemical properties of the compounds, determines the degree and severity of groundwater contamination in the vicinity of the spill.

The goal of this research was to analyze and to quantify the potential of contamination of the groundwater and of the residual sandy soils from Botucatu sandstone due to the spill of oxigenated gasoline. The performed analysis supply data to the numerical model in case of gasoline spills.

Laboratory batch and column leaching tests were carried out in order to determine the equilibrium aqueous concentration of the hydrocarbons compounds of gasoline and to evaluate the time scale for aqueous dissolution of the hydrocarbons compounds. Both tests have analyzed the cosolvent effect of ethanol in the mixture.

It was verified the validity of the Raoult's law and the log-linear cosolvency model to estimate the solubility of the hydrocarbons compounds from unamended gasoline and from oxygenated gasoline. Column tests with unsaturated undisturbed soil samples were carried out to investigate the vapor-phase diffusion of aromatic hydrocarbons compounds with time. Finally the transport of gasoline in unsaturated zones was simulated with the R-UNSAT model.

Key words: Oxygenated Gasoline; Alcohol, Cosolvent, Contamination; Solubility, Dissolution, Organic Compounds, Hydrocarbons, Batch Experiments; Oil Pipelines; Unsaturated Soil; Environmental Problems.

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES

Dentre os diversos tipos de poluição que afetam o solo e que podem contaminar a água subterrânea¹, os mais importantes estão relacionados à infiltração durante o transporte, o armazenamento e a distribuição de derivados de petróleo.

A água subterrânea por ser um recurso natural cumpre uma função importante e, em diversos casos, é fonte vital para o fornecimento de água potável em muitas áreas urbanas e rurais do mundo.

Em um outro extremo está a gasolina que é um combustível imiscível em água, constituído por uma mistura de mais de 100 hidrocarbonetos entre os quais alcanos, alcenos e hidrocarbonetos aromáticos. Tal combustível, referido como um líquido com fase não aquosa mais leve que a água (LNAPL), quando derramado em subsuperfície, tende a migrar verticalmente, infiltrando-se na zona não saturada até atingir a zona saturada. Durante este percurso, que é controlado basicamente pelos processos de advecção e difusão, os diversos componentes da gasolina particionam-se em diferentes tempos para as fases sólida, líquida e gasosa e estão sujeitos à biodegradação. Uma fração da gasolina volatiliza-se e é transferida à atmosfera; outra é retida nos espaços vazios dos poros na zona não saturada, por forças capilares, como uma saturação residual²; uma terceira fração fica aderida à matéria orgânica existente no meio ou à superfície dos minerais; e uma outra migra o suficiente para chegar à água subterrâne a (Figura 1), tornando-se uma ameaça em potencial para a saúde pública.

¹ Água subterrânea refere-se, neste trabalho, à água de subsuperfície que ocorre na zona de saturação.

 $^{^{2}}$ A saturação residual do NAPL é a saturação (V_{NAPL}/V_{vazios}) em que o NAPL torna-se descontínuo e é imobilizado por forças capilares sob condições ambientes de fluxo de água subterrânea.

A gasolina residual, quando presente na zona não saturada ou saturada de um aqüífero, pode comportar-se como uma fonte contínua de contaminação da água subterrânea, além de representar riscos de explosões e incêndios.



FIGURA 1- Derramamento de um tanque de gasolina.

Os hidrocarbonetos monoaromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX), por estarem presentes em significativas concentrações na gasolina, e por possuírem uma razoável solubilidade em água, são os contaminantes que primeiro irão atingir o lençol freático. Dentre os BTEX, o benzeno é considerado o mais tóxico, podendo causar câncer , leucopenia, vertigens, tremores e afetar o sistema nervoso central. Além disto, é o composto com o mais baixo padrão de qualidade de água (10 μ g/L), segundo as normas apresentadas na Portaria n^o 36 (19/1/90) do Ministério da Saúde.

1.2 IMPORTÂNCIA DO TEMA EM GEOTECNIA AMBIENTAL, HIDROGEOLOGIA E HIDROLOGIA

É recente e ainda incipiente o estudo sistemático de misturas complexas de contaminantes líquidos orgânicos, apesar da sua importância não apenas para a Geotecnia Ambiental, como também para a Hidrogeologia e para a Hidrologia, principalmente quando

comparado ao volume significativamente maior de pesquisas desenvolvidas sobre o comportamento de contaminantes sólidos orgânicos ou contaminantes líquidos inorgânicos.

Associado a esta deficiência encontra-se também o fato da gasolina existente no Brasil se diferenciar dos países industrializados, já que recebe a adição de solventes tais como etanol e MTBE na proporção de 22 a 26%, antes de ser distribuída para os postos de abastecimento.

No Brasil, há registro de poucas contribuições importantes relacionadas ao efeito de cosolvência do etanol (que pode aumentar a solubilização dos compostos orgânicos da gasolina) e à dissolução de misturas de gasolina e álcool entre as quais inclui-se o trabalho de FERNANDES (1997) e BICALHO (1997). Entretanto, desconhecemos a existência de estudos semelhantes realizados com o intuito de se investigar o potencial de contaminação da água subterrânea e de solos por derramamento de gasolina no tocante aos aspectos relacionados à transferência de massa de hidrocarbonetos entre as diferentes fases (sólida, líquida e gasosa) e às características do meio físico em questão, tanto em zona não saturada como saturada.

Assim, acredita-se que a presente contribuição terá o mérito de iniciar a obtenção de uma base de dados envolvendo solo tropical e, mais especificamente, o aqüífero da Formação Botucatu, um dos principais aqüíferos do Brasil, o que poderá ser útil quando se for futuramente analisar e comparar os diversos fatores intervenientes no comportamento desses materiais no que se refere aos processos de transferência de massa entre as diversas fases envolvidas.

Entre as inúmeras situações nas quais há interesse no conhecimento da migração de gasolina em subsuperfície estão: a análise de impacto ambiental, principalmente no que se refere ao abastecimento de água para consumo humano; e aspectos relacionados às técnicas de remediação possíveis e aplicáveis considerando-se os custos e os períodos de tempo envolvidos.

No Brasil, onde existem cerca de 27000 postos de gasolina e uma estimativa de 100.000 tanques subterrâneos, as preocupações relacionadas ao potencial de contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina vêm crescendo principalmente na cidade de São Paulo onde existem aproximadamente 2.500 postos de gasolina. Muitos destes tanques foram construídos no início da década de 70 para uma vida útil de aproximadamente 25 anos, que já foi expirada. Dos postos existentes em S. Paulo, 2098 foram mapeados neste

ano pelo CONTRU (Departamento de Controle e Uso de Imóveis) sendo que 56% apresentaram irregularidades, e de 20 a 25%, risco de explosão por causa de vazamento. Somente nos primeiros cinco meses de 1999 foram registrados pela CETESB, 15% a mais de poluição ambiental que no mesmo período do ano anterior no Estado de São Paulo (REGGIANI, 1999). O custo de recuperação ambiental, tomando-se como referência dados da Agência de Proteção Ambiental (EPA), é da ordem de US\$ 125 mil para a extração do combustível e o tratamento do solo na área de um posto e nas circunvizinhas.

Somados a estes problemas, existem os acidentes envolvendo dutos, já que estes atravessam várias cidades, propriedades rurais e industriais, estradas, diversas bacias hidrográficas, e extensas áreas de recarga de aqüíferos. A extensa malha de dutos da PETROBRÁS em operação em todo o Brasil e que tem por finalidade o transporte de combustíveis tais como: gasolina, álcool, gás liqüefeito e querosene, para suprir a demanda de consumo, pode vir a oferecer um dos maiores riscos de impacto ambiental nacional. No final de 1997, esta malha era de 11.719 quilômetros em todo o Brasil (Figura 2), sendo que 7.475 de oleodutos e polidutos, e 4.244 de gasodutos (PETROBRÁS, 1998).



FIGURA 2 – Distribuição dos dutos no Brasil (PETROBRÁS, 1998).

Vários modelos foram desenvolvidos para descrever o fluxo multifásico de contaminação orgânica em subsuperfície com a mudança da massa orgânica entre as fases fluidas (ABRIOLA e PINDER, 1985 a, b; CORAPCIOGLU e BAEHR, 1987; SLEEP e SYKES, 1989; BAEHR, 1987; FALTA et al., 1989; DORGARTEN e TSANG, 1990, MILLER et al., 1990, PARKER et al., 1990; POWERS et al., 1991, 1992, 1994 a, b.). Muitos destes modelos assumem um equilíbrio local para descrever a extensão da partição entre NAPLs e a fase aquosa. Outros, desenvolvidos na indústria do petróleo, empregaram a mesma hipótese para descrever a transferência de massa entre as interfases. Contudo, a maioria destes estudos envolveu limitados tipos de solos e de compostos orgânicos ou, por vezes, condições saturadas. Além disso, segundo POWERS et al.(1991), as conclusões obtidas podem ser questionadas por inconsistências nos resultados e concentrações em equilíbrio não bem definidas de situações envolvendo misturas complexas de compostos orgânicos.

Antes de se escolher uma tecnologia específica de remediação é necessário compreender os mecanismos de transferência de massa entre LNAPLs (no caso, a gasolina) e fase aquosa e entre LNAPLs e fase gasosa.

A relação entre a concentração do material em solução e a quantidade retida no meio poroso depende das características químicas do contaminante, das propriedades da água subterrânea e das propriedades da matriz geológica.

1.3 OBJETIVOS

O trabalho, que resultou na apresentação da presente tese, insere-se em uma linha de pesquisa que vem sendo desenvolvida em caráter pioneiro³ junto ao Departamento de Geotecnia da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo e que consiste na utilização de princípios e teorias da Hidrogeologia aplicados à resolução de problemas na área de Geotecnia Ambiental

Em vista da importância das águas subterrâneas no abastecimento público e particular, este trabalho tem como objetivo analisar e quantificar o potencial de contaminação da água subterrânea e de solos residuais do aqüífero Botucatu por derramamento de gasolina oxigenada fazendo-se uso de ensaios de laboratório. Além disto, o trabalho busca fornecer dados para a modelagem numérica em casos envolvendo

³ Linha de Pesquisa: "Estudos geológicos-geotécnicos dos materiais da Formação Botucatu e Serra Geral relacionados à contaminação das águas subsuperficiais".

derramamento de gasolina, seja através de dutos ou de postos de abastecimento na região de Ribeirão Preto. A defesa deste projeto de pesquisa se deve ao elevado custo na recuperação dos aqüíferos poluídos e aos efeitos potencialmente nocivos sobre a saúde humana.

Como o fluxo do contaminante é um processo controlado pela difusão e depende da concentração do mesmo na saturação em água, foi necessário comprovar se a lei de Raoult, utilizada para calcular a concentração aquosa na saturação de uma mistura ideal de duas fases em equilíbrio, poderia ser utilizada no caso da gasolina ou se haveria uma significativa diferença do comportamento ideal.

Considerando-se que o Brasil é o líder mundial no uso de etanol como combustível e o utiliza na gasolina em frações que variam de 22 a 26%, e que o etanol se mistura em qualquer proporção com água e também com gasolina, sendo por isso classificado como cosolvente, foi necessário estudar o seu efeito em misturas envolvendo água, gasolina e etanol. No tocante a estes aspectos, procura-se neste trabalho determinar o tempo de dissolução em água de hidrocarbonetos da gasolina e o aumento da concentração aquosa dos hidrocarbonetos da gasolina em equilíbrio de fases em misturas de gasolina e etanol. O entendimento destes processos é importante para se poder estimar se ocorre uma quase completa dissolução em água dos hidrocarbonetos presentes na fase residual da gasolina e em que tempo.

No tocante à zona não saturada acima de um aqüífero, que é de especial importância não apenas por representar a primeira linha de defesa natural do meio contra a contaminação, mas também por caracterizar-se como um ambiente favorável para a atenuação e eliminação de contaminantes, é importante se determinar nesta zona a concentração máxima, na fase gasosa, dos compostos orgânicos da gasolina após um derramamento em superfície.

Para se chegar aos objetivos propostos neste pesquisa, os seguintes aspectos foram analisados:

- Determinação, com base em fontes bibliográficas, da composição de diferentes gasolinas utilizadas na Alemanha e comparação com as utilizadas no Brasil, visto que todo o programa experimental foi realizado na Universidade de Tübingen, Alemanha⁴;
- Determinação da concentração de hidrocarbonetos da gasolina em equilíbrio de fases para validação da lei de Raoult para misturas complexas.

⁴ Não foi possível a utilização de gasolina nacional para a contaminação dos corpos de prova contendo solo residual do arenito Botucatu, visto que é proibido o transporte aéreo de material explosivo com base nas leis de tráfego aéreo internacionais.

- Determinação do aumento da concentração de hidrocarbonetos da gasolina em equilíbrio de fases mediante adição de 10, 20 e 30% de etanol à gasolina.
- Avaliação do tempo estimado para total dissolução em água dos hidrocarbonetos da gasolina pura.
- Avaliação da influência do etanol na redução do tempo de dissolução em água dos hidrocarbonetos da gasolina com 10, 20 e 30% de etanol.
- Avaliação da validade do modelo de cosolvência log-linear no cálculo do aumento da concentração de hidrocarbonetos da gasolina, em equilíbrio de fases para diferentes proporções de água, gasolina e etanol.
- Determinação, em função do tempo, da taxa de volatilização dos compostos orgânicos da gasolina, em solo residual do arenito Botucatu em condição não saturada.
- Simulação numérica do transporte da gasolina em zonas não saturadas com o programa R-UNSAT determinando-se as concentrações dos compostos da gasolina em função do tempo nas 4 fases envolvidas: gasosa, aquosa, não aquosa e sólida.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES

Este levantamento bibliográfico tem como objetivo relatar alguns dos processos que afetam o transporte de contaminantes líquidos com fase não aquosa (NAPLs), mais especificamente, a gasolina em meios porosos. Neste capítulo, constituído de cinco itens, são descritos alguns conceitos inerentes a Hidrogeologia e abordados os principais aspectos relacionados às características das fases aquosa e orgânica (não aquosa) em ambientes saturado e não saturado.

O primeiro item foi elaborado com o intuito de tornar mais claro a importância da pesquisa relacionada à contaminação de solos e água por compostos orgânicos, ou hidrocarbonetos derivados de petróleo. Descrevem-se as características da gasolina e suas propriedades físico-químicas. Finaliza-se com uma breve discussão das fases em que ela pode se dividir uma vez em contato com o ambiente de subsuperfície.

No segundo item faz-se uma abordagem dos parâmetros físicos e químicos que influenciam no transporte dos compostos da gasolina, assim como os efeitos da advecção e difusão molecular. Adicionalmente, definem-se os coeficientes de difusão em meio poroso para condições de regime permanente e transiente tanto em zona saturada como não saturada. Finalmente, introduz-se os métodos para se calcular os coeficientes de difusão na fase vapor e aquosa.

O terceiro item é direcionado para os processos de transferência de massa que controlam a liberação de compostos orgânicos de NAPLs no ambiente. A transferência de massa na fase aquosa depende da solubilidade aquosa dos compostos orgânicos da mistura e da difusividade molecular. Como a solubilidade aquosa é um parâmetro chave na cinética de dissolução, ela é melhor discutida na seção 2.3.1. Nesta seção, descrevem-se também os modelos existentes para se determinar a solubilidade de compostos orgânicos hidrofóbicos

(HOCs) em misturas de solventes. Incluem-se no item 2.3.2 o modelo da difusão do filme, as soluções analíticas para dissolução de plumas de NAPL e os resultados experimentais dos modelos multifásicos da dissolução de NAPL.

No quarto item, descreve-se brevemente o comprimento das zonas de transferência de massa que pode ser utilizado para análise de risco. O último ítem é direcionado para a técnica de biodegração de compostos orgânicos presentes no solo e na água.

2.1.1 CARACTERÍSTICAS DA GASOLINA

A avaliação criteriosa de vazamentos de gasolina e seus impactos ao meio ambiente deve começar com a compreensão do que é gasolina, das propriedades físico-químicas dos seus compostos orgânicos, das fases que ela pode assumir e de como estas fases se comportam nas zonas saturada e não saturada.

A gasolina é uma mistura complexa de hidrocarbonetos voláteis com 3 a 12 carbonos apropriados para uso em motores de combustão interna. É composta majoritariamente de parafinas com cadeias ramificadas e cicloparafinas (alcanos e cicloalcanos), hidrocarbonetos aromáticos e olefinas (alcenos) (SAX e LEWIS, 1987). A composição específica vai variar dependendo da origem do petróleo tanto quanto do método de produção e dos processos de destilação (CLINE et al. 1991). A gasolina também pode conter uma série de aditivos (corantes, agentes anti-detonantes, chumbo, anti-oxidantes, desativadores de metal, inibidores de corrosão, elevadores de volatilidade/octanol) (LANE 1977; CLINE et al. 1991) e oxigenados (etanol, MTBE, terta-butil éter).

No Brasil, o produto final proveniente da refinaria de petróleo e armazenado nos terminais de distribuição recebe a adição de 22% a 26% de etanol no momento em que é colocado nos caminhões-tanque. Estes e outros solventes orgânicos polares, que são completamente miscíveis ou altamente solúveis em água (ex. metanol, terta-butil álcool, MTBE), adicionados à gasolina diminuem a emissão de monóxido de carbono à atmosfera e têm um efeito cosolvente potencial, provocando um aumento da concentração de hidrocarbonetos na fase aquosa.

A Figura 2.1 apresenta uma comparação entre as gasolinas produzidas na Alemanha, Brasil e U.S.A.


FIGURA 2.1- Comparação entre a composição das gasolinas produzidas na Alemanha, no Brasil e nos Estados Unidos. a) Fonte Firma ARAL (1996) - Alemanha; b) REPLAN/DIDES/SEQUAL (1996); Tanque 4627 - Brasil; c) Projeto 45-API- U.S.A (1997).

Os indicadores específicos para se caracterizar a contaminação por gasolina são normalmente benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) pertencentes ao grupo dos hidrocarbonetos aromáticos.

2.1.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS HIDROCARBO-NETOS DA GASOLINA

As propriedades físicas e químicas dos hidrocarbonetos da gasolina que podem influenciar na sua mobilidade na água e no solo são a solubilidade, a pressão de vapor, a densidade, a viscosidade dinâmica, o coeficiente de partição entre octanol e água (K_{ow}).

• Solubilidade Aquosa

A solubilidade aquosa de um composto químico é a máxima concentração deste composto químico que vai se dissolver na água pura em uma temperatura específica. Vários fatores influenciam na solubilidade como temperatura, cosolventes, salinidade e matéria orgânica dissolvida. Embora a solubilidade aquosa de muitos compostos químicos orgânicos aumente com a temperatura, a direção e magnitude da relação temperatura-solubilidade são variáveis (LYMAN et al., 1982). Similarmente, o efeito de cosolventes, como será discutido no item 2.3.1.2, na solubilidade do composto químico orgânico depende da mistura de compostos e de suas concentrações.

A solubilidade é uma das mais importantes propriedades que afetam o transporte dos compostos químicos no meio ambiente. Compostos químicos mais solúveis são mais facilmente transportados, pois tendem a ter um baixo coeficiente de adsorção no solo e um baixo fator de bioacumulação na vida aquática, além disso, tendem a ser mais biodegradáveis.

Resultados de ensaios de dissolução em laboratório (ANDERSON, 1988; SCHWILLE, 1988; apud MERCER e COHEN, 1990) mostram que concentrações aproximadamente iguais a solubilidade aquosa do composto químico são obtidas em fluxos de água de 10-100 cm/dia através de areias contaminadas por NAPLS. Contudo, de acordo com MACKAY et al. (1985), compostos orgânicos são comumente encontrados na água subterrânea em concentrações < 10% do limite de solubilidade do NAPL, mesmo quando o NAPL é conhecido ou suspeito de estar presente. Esta discrepância entre medidas de laboratório e de campo é provavelmente causada por dissolução limitada pela difusão em conjunção com condições heterogêneas de campo, tais como fluxo da água subterrânea não uniforme, variabilidade de distribuição do NAPL e mistura de águas em um poço (MACKAY et al. 1985; FEENSTRA e CHERRY, 1988). A solubilidade aquosa dos hidrocarbonetos da gasolina variam largamente. Compostos apolares hidrofóbicos são menos solúveis do que compostos hidrofílicos polares. As solubilidades podem ser medidas experimentalmente ou estimadas com base em relações empíricas tais como coeficientes de partição e estrutura molecular. KENAGA e GORING (1980) e LYMAN et al. (1982) apresentam numerosas equações de regressão que correlacionam a solubilidade aquosa com coeficientes de partição K_{ww} (octanol/água) e K_{wc} (carbono orgânico/água) para diferentes grupos químicos. NIRMALAKHANDAN e SPEECE (1988) desenvolveram uma equação para estimar a solubilidade aquosa baseada em correlações entre solubilidade e estruturas moleculares de 200 compostos químicos relevantes no ambiente. As concentrações orgânicas em água podem também ser calculadas a partir da relação de equilíbrio baseada na lei de Raoult e de Henry (CORAPCIOGLU e BAEHR, 1987) conforme será mostrado no item 2.3.1.1.

• Pressão de Vapor

A pressão de vapor é a pressão exercida por um vapor que está em equilíbrio com o composto químico puro (líquido ou sólido) em uma dada temperatura. A pressão de vapor é usada para se estimar a taxa de emissão de compostos químicos voláteis do solo e da água para a fase vapor. A taxa de volatilização de compostos orgânicos no sistema solo é afetada pelos seguintes fatores, em função das propriedades do contaminante e do meio: pressão de vapor do contaminante (que depende da pressão de vapor de seus constituintes); solubilidade do contaminante em água (que depende da solubilidade aquosa de seus constituintes); concentração do contaminante no solo; características de sorção do solo; difusão na fase aquosa e na fase vapor; temperatura; conteúdo de água; conteúdo de carbono orgânico; teor de argila; porosidade; massa específica do solo e movimento do ar atmosférico.

• Densidade

A densidade de um fluido é definida como a massa do fluido que ocupa uma unidade de volume. A densidade da gasolina varia de 0,72 a 0,78 g/ml , daí a definição de líquido não aquoso mais leve que a água.

• Viscosidade Dinâmica

É a medida de resistência de um fluido para escoar. Um aumento na temperatura tende a baixar a viscosidade e pode causar uma mobilidade maior da gasolina no solo.

• Coeficiente de Partição Octanol-Água

O coeficiente de partição octanol/água (K_{ow})é uma medida da hidrofobicidade de um dado composto químico. Quanto maior esta relação, menos moléculas do composto químico que se encontram dissolvidas no octanol serão transferidas para a água.

• Coeficiente de Partição Matéria Orgânica – Água

O coeficiente de partição carbono orgânico/água (K_{oc}) descreve a partição de um composto químico entre a fase aquosa e fase sólida do solo quando em contato com a água. Este coeficiente é usado para estimar o coeficiente de adsorção, K_d .

2.1.3 MIGRAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS DA GASOLINA

A gasolina é uma mistura de compostos orgânicos com fase líquida não aquosa mais leve que a água (LNAPL) que ao vazar de um duto ou tanque de armazenamento subterrâneo pode ser encontrada em 4 formas distintas: retida nos vazios do solo como glóbulos desconectados; dissolvida na água subterrânea; livre e adsorvida às partículas do solo.

Após o derramamento, alguns hidrocarbonetos da gasolina, liberados no solo em fase líquida, migrarão verticalmente como um líquido distinto devido à força da gravidade; outros espalhar-se-ão horizontalmente devido às forças capilares e à variabilidade do meio (ex. acamamento) (SCHWILLE,1988) (Figura 2.2).

Na zona não saturada, o transporte de contaminante pode ocorrer como solutos na fase aquosa, vapores na fase vapor e constituintes não alterados na fase oleosa (imiscível); adicionalmente, o contaminante pode ser adsorvido e molecularmente transformado. O fluxo simultâneo de fluidos não totalmente solúveis um no outro, exibe interfaces fluido-fluido dentro dos poros (ex. gasolina, água e ar). A composição química da fase orgânica (LNAPL) vai se diferenciar da gasolina derramada inicialmente devido às diferentes características físico-químicas de seus constituintes (ex. benzeno, tolueno, xileno, octano e ciclohexano) sujeitos a variadas transferências de fase e transformações químicas (CORAPCIOGLU e BAEHR, 1987).



FIGURA 2.2 - Algumas formas de ocorrência dos compostos da gasolina quando em contato com o meio poroso: como glóbulos desconectados que podem ser volatilizados ou podem solubilizar na superfície de infiltração por precipitação, ou adsorvidos na superfície dos minerais por atração intermolecular entre sorbado e sorvente.

Na zona não saturada, os compostos orgânicos presos aos vazios do solo sob forma de glóbulos desconectados devido à tensão de superfície (Figura 2.2), podem volatilizar e ser transferidos por difusão ou convecção para a fase vapor ; ou podem solubilizar na superfície de infiltração por precipitação (SCHWILLE, 1988; HINCHEE e REISINGER, 1987; COHEN e RYAN, 1985).

Na zona saturada, o NAPL residual pode partir-se diretamente para a fase aquosa (SCHWILLE, 1988; MACKAY et al., 1985). A extensão e persistência da fonte de contaminação será função da taxa de volatilização e solubilização dos NAPLs para a fase vapor e para a fase aquosa, respectivamente (POWERS et al., 1991).

A fase vapor se caracteriza pela transferência por volatilização de alguns compostos orgânicos voláteis da fase líquida para os poros vazios do material geológico. A transferência de hidrocarbonetos da fase líquida para a fase vapor é controlada pela constante de Henry, que é a constante de partição ar-água e é diretamente relacionada a pressão de vapor. A mobilidade desta fase vapor no solo é dependente de uma série de fatores citados no item pressão de vapor. As flutuações do lençol freático também são responsáveis por variações na volatilização dos compostos.

A primeira forma de ocorrência da fase NAPL é caracterizada pela presença de glóbulos presos aos vazios do solo formando assim uma fase NAPL residual que depende de vários fatores, como solubilidade da mistura, geometria do poro, área de contato da gasolina e água e solvente presente na mistura. A segunda forma de ocorrência, caracterizada por compostos orgânicos dissolvidos na água, pode ocorrer tanto na zona não saturada quanto no contato direto da gasolina com a superfície do lençol freático, e é dependente da solubilidade dos compostos e do grau de mistura entre a fase livre e a água subterrânea. As características da fase dissolvida aquosa serão significativamente influenciadas pela distribuição espacial do NAPL imóvel (GELLER e HUNT, 1993). A presença do etanol na gasolina também pode aumentar a dissolução e a dispersão dos hidrocarbonetos em fase dissolvida como será visto no item 2.3.1.2.

A terceira forma, caracterizada pela fase NAPL móvel e também livre, ocorre quando o produto passa a flutuar sob o lençol freático como uma fase imiscível e espalha-se lateralmente ao longo da franja capilar.

A quarta forma, caracterizada pela sorção de compostos orgânicos no meio poroso, está presente tanto na zona saturada quanto na zona não saturada. Ela é encontrada quando

parte dos hidrocarbonetos dissolvidos ficam absorvidos na matéria orgânica presente no aqüífero ou adsorvidos na superfície dos minerais por atração intermolecular entre sorbado e sorvente. Segundo OLIVEIRA (1992), a permanência da fase sorvida do produto no solo funciona como uma fonte contínua de contaminação para as águas subterrâneas. Como o processo de sorção é reversível (KARICKHOFF et al.,1979; SCHWARZENBACH et al., 1993; CHIOU et al., 1983), a fase sorvida libera paulatinamente para a zona saturada do aqüífero, pequenos volumes de contaminante em quantidades suficientes para elevar a sua concentração acima dos limites permissíveis para potabilidade. Quando este processo ocorre naturalmente estende-se por vários anos.

2.2 PRINCÍPIOS FÍSICOS E QUÍMICOS

2.2.1 MECANISMOS DE TRANSPORTE DE SOLUTO

O transporte dos solutos no meio poroso é afetado por processos físicos, químicos e biológicos sendo que alguns destes são devido às condições hidrodinâmicas impostas pelas propriedades do material do aqüífero no soluto (Figura 2.3). Parâmetros tais como porosidade efetiva e transmissividade controlam os processos hidrodinâmicos e conseqüentemente o movimento da água subterrânea (MERKEL, 1996). Superpostos a estes parâmetros estão os processos que incluem várias interações entre o material do aqüífero e as espécies reativas dissolvidas. Estes processos incluem tanto a sorção e desorção de soluto do material do aqüífero, quanto processos que influenciam a concentração original de um soluto por unidade de volume, tais como, biodegradação ou decaimento radioativo. Dependendo das características específicas do aqüífero e das características físico-químicas das espécies reativas o transporte pode se diferenciar substancialmente do movimento da água subterrânea. Como todos os processos podem ocorrer simultaneamente e chegar aos mesmos resultados (ex. espalhamento de uma pluma e diminuição da concentração), algumas vezes é difícil assinalar os processos efetivos que influenciarão no comportamento do transporte observado.

Os contaminantes orgânicos podem chegar à água subterrânea ou através do transporte por vapor, ou dissolvidos na água, ou como NAPL (pluma de contaminação), conforme visto na seção anterior. O transporte em subsuperfície é governado por vários fatores, alguns dos quais são diferentes dos fatores que influenciam no transporte de contaminantes dissolvidos (ou miscíveis): saturação, tensão interfacial, molhabilidade,



pressão capilar, saturação residual, permeabilidade relativa, solubilidade, volatilização, densidade e viscosidade.

FIGURA 2.3 – Processos que afetam o espalhamento do contaminante no ambiente subsuperficial (GRATHWOHL, 1998).

2.2.2 PROCESSOS HIDRODINÂMICOS

Designa-se como processos hidrodinâmicos todos os processos, que em um sistema de fluxo têm uma influência imediata no transporte de partículas e espécies não reativas. Os processos hidrodinâmicos combinados podem ser subdivididos em dois processos básicos: advecção e dispersão.

O transporte de solutos, em velocidades altas de fluxo da água subterrânea, é feito por advecção. Durante sua trajetória ocorre um espalhamento da pluma de contaminação, que é provocado pela dispersão hidrodinâmica composta pela dispersão mecânica do soluto por entre os poros do meio poroso e pela difusão molecular.

2.2.2.1 ADVECÇÃO

A advecção é a componente do movimento do soluto que é somente atribuída ao transporte de soluto pela água subterrânea em fluxo (FREEZE e CHERRY, 1979; FETTER,1993). A velocidade linear média no transporte advectivo pode ser facilmente obtida utilizando-se a lei de Darcy :

К дh	(21)
$v_x - \frac{1}{n_e} \frac{\partial l}{\partial l}$	(2.1)

onde K é a condutividade hidráulica [L/T], n_e é a porosidade efetiva [-] e $\partial h/\partial l$ é o gradiente hidráulico [-].

Durante a evolução da maioria das plumas, a advecção é o mecanismo de transporte mais importante. O fluxo advectivo torna-se mais complexo quando a densidade e/ou viscosidade da água muda com a concentração do soluto. Solutos com alta densidade introduzem uma componente vertical maior no movimento do soluto. Dependendo da extensão da contaminação, o comportamento da migração pode ser drasticamente mudado, e permite que os contaminantes sigam contra a direção natural do fluxo do aqüífero subterrâneo.

2.2.2.2 DISPERSÃO HIDRODINÂMICA

A dispersão hidrodinâmica consiste em dois fenômenos que favorecem o espalhamento de um soluto nos caminhos pelos quais ele percorre. O primeiro, denominado dispersão mecânica, é causado por processos de mistura resultante de diferentes trajetórias de fluxo de água e partículas do soluto em um meio poroso. O grau de espalhamento da frente de advecção é função tanto da velocidade de fluxo média quanto da velocidade de fluxo nos poros e é descrito pelo coeficiente de dispersividade mecânico (D_t):



com α sendo igual a dispersividade [L], uma constante empírica do material, e v a velocidade linear [L/T]. A variação na velocidade de fluxo decorre do escoamento tortuoso do fluido ao longo das interconexões geometricamente complexas dos vazios existentes no

solo. A dispersividade é mais relacionada à escala de consideração. Em escalas maiores α reflete as heterogeneidades do aqüífero.

O segundo processo, denominado difusão molecular, como será visto com mais detalhe no item 2.2.3, pode ser entendido como o movimento de solutos de uma região de maior concentração para a região de menor concentração.

O coeficiente de dispersão hidrodinâmico (D₁) para condições transientes em um meio poroso incorpora tanto o processo difusivo como o processo dispersivo e pode ser escrito como:

$$D_l = \frac{(\boldsymbol{a}_l \mathbf{v} + D_p)}{\mathbf{R}}$$
(2.3)

onde R é o fator de retardamento [-] que corrige o transporte alterado de um soluto que interage com a matriz do aqüífero em comparação com espécies conservativas em solução. O fator de retardamento descreve a redução na taxa de migração da pluma de contaminação devido a grande variedade de reações químicas que ocorrem entre a pluma contaminante, a água subterrânea e o material geológico. Estas reações incluem as reações de adsorção, de desorção e de transferências bioquímicas.

Embora os fluxos difusivos, se presentes, sejam geralmente menores do que o transporte advectivo, representam a maior parte do movimento do soluto. A difusão tem papel importante na transferência de massa tanto em zonas de baixa permeabilidade quanto em aqüíferos rochosos e em DNAPLs residuais, por isso será melhor detalhada no próximo item.

2.2.3 TRANSFERÊNCIA DE MASSA POR DIFUSÃO EM MEIO POROSO SATURADO

"A transferência de massa é um fenômeno ocasionado pela diferença de concentração, maior para menor, de um determinado soluto em um certo meio" (CREMASCO, 1998). Segundo WEBER Jr. et al. (1991) a transferência de massa controla basicamente todas as taxas de aeração e reaeração em águas naturais; evolução e dissolução de compostos voláteis de substâncias sólidas e líquidas; dissolução em água da fase líquida não aquosa e, operação de tratamento envolvendo *stripping*⁵, extração com solventes, separação por membranas, troca iônica e processos de adsorção.

⁵ *Stripping* é a técnica de extração do contaminante orgânico do solo ou da água por aplicação de vácuo ou ar.

Os mecanismos microscópicos de transferência de massa em fase fluidas incluem a difusão molecular de solutos através de elementos do fluido e transporte do soluto facilitado pelo movimento na escala molecular de elementos de fluido e/ou dentro das interfaces da fase fluida (renovação de superfícies e através de gradientes de velocidade microscópicas conhecidas como dispersão de Taylor). O mecanismo particular de transferência de massa que predomina em qualquer situação depende das propriedades do soluto e do meio compreendido no domínio e, do regime de fluxo. Sob condições de fluxo de fluido típicas em sistemas de subsuperfície, a difusão molecular geralmente domina a transferência de massa microscópica. A difusão molecular pode ser randônica ("Fickiniana") ou restrita ("Knudsen") pelo contorno do meio, tais como os espaços vazios limitando as superfícies (WEBER Jr et al., 1991).

Segundo GRATHWOHL (1998), a transferência de massa por difusão é importante para muitos processos em meio poroso natural, incluindo a aeração ou troca gasosa em topsolos, a cimentação de rochas sedimentares durante a diagênese, a formação de depósitos de ferro, o transporte de solutos em rochas fraturadas onde a difusão na matriz pode ocorrer e o transporte de contaminantes através de camadas de baixa permeabilidade. A difusão de gases como O2, N2 e CO2 na zona não saturada dos solos foi em geral estudada pela ciência dos solos (PENMAN,1940; MILLINGTON e QUIRK, 1960; CURRIE, 1960; 1961; KMOCH,1962; MILLINGTON e SHEARER, 1971; SALLAM et al.,1984; SHIMAMURA,1992). A difusão da fase vapor é também um mecanismo importante para o espalhamento dos contaminantes altamente voláteis nos vazios dos solos (KARINI et al.,1987; JURY et al.,1991). A difusão de gases na zona não saturada é muito mais rápida do que a difusão de solutos na fase aquosa e por isso depende do grau de saturação de água (ou dos espaços vazios preenchidos com ar; SALLAM et al., 1984). A difusão através da interface entre as zonas saturada e não saturada - a franja capilar - é também considerada como o mecanismo de transporte dominante comparado a dispersão vertical (McCARTHY e JOHNSON, 1993).

Em locais onde a advecção é negligenciável, a difusão torna-se o mecanismo de transferência de massa dominante. Em ambientes saturados, por exemplo, a difusão foi estudada com respeito a química da água dos poros em sedimentos marinhos e lacustres (ULLMAN e ALLER, 1982). A difusão também pode ser importante em relação a liberação de hidrocarbonetos de rochas geradoras de petróleo e na migração e acumulação de hidrocarbonetos em reservatórios (ANTONOV,1970; WHELAN et al., 1984; KROOS e

SCHÄFER, 1987; KROOS,1988; THOMAS e CLOUSE,1990a-C; MATTHEWS e SPEARING,1992).

A quantificação dos processos difusivos tem até agora se focado em rochas de baixa porosidade (disposição de lixo em granitos/gnaisses), rochas reservatórias de petróleo e argilas (liners minerais, camadas confinantes). Em estudos mais recentes, direcionou-se o problema para o estudo específico da difusão limitada pela cinética de sorção/desorção de contaminantes orgânicos hidrofóbicos no solo e nas partículas dos sedimentos, tanto quanto em fragmentos de rochas sedimentares (ex. lito-componentes de materiais de aqüíferos heterogêneos) (BALL e ROBERTS, 1991; GRATHWOHL e REINHARD, 1993; PEDIT e MILLER,1994; HAGGERTY e GORELICK,1995; KLEINEIDAM e GRATHWOHL,1997). Os modelos mais utilizados para a simulação da cinética de sorção/desorção são os modelos de transferência de massa de intrapartícula esféric a baseados na segunda lei de Fick (ex. BALL,1989; BALL ROBERTS,1991; GRATHWOHL e REINHARD, 1993; e GRATHWOHL, 1992; OVERCASH et al. 1991).

De um modo geral, a descrição do fenômeno de difusão em meio poroso é baseada em trabalhos anteriores de condução de calor em sólidos (ex. CARSLAW e JAEGER,1959), tanto quanto na condutância elétrica em arenitos saturados (BRUGGEMAN,1935, apud GRATHWOHL,1998). A física e a matemática do fenômeno de difusão são descritas na literatura (JOST e HAUFFE,1972; CRANK,1975; SATTERFIELD,1970; CUSSLER,1984; KAST,1988; KÄRGER e RUTHVEN,1992). Em contraste com os sistemas ideais da Engenharia Química, a quantificação da difusão em materiais naturais é um grande obstáculo por causa das incertezas inerentes aos espaços vazios e da composição e distribuição granulométrica em misturas de grãos (GRATHWOHL,1998), sendo que os grãos e os espaços vazios podem variar bastante em forma e tamanho.

Para a determinação ou medida direta dos coeficientes de difusão, foi desenvolvida uma grande variedade de diferentes aproximações experimentais. Os coeficientes de difusão podem ser determinados por distribuição de concentrações não uniformes em uma amostra, assim como de fluxos contaminantes sob regime permanente (gradiente de concentração constante) ou sob regime transiente (os gradientes de concentração e os fluxos resultantes variam continuamente durante o período de medida). Os perfis de concentração em amostras indeformadas, foram usados para determinar os coeficientes de difusão, em camadas de silte e argila (FREEZE e CHERRY,1979; SHACKELFORD,1991; ROWE et al.,1988; KLOTZ,1990) e para determinar os coeficientes de difusão na fase vapor da zona não saturada (WEEKS et al., 1982). KROOS e LEYTHÄUSER (1988) desenvolveram uma técnica para medir coeficientes de difusão de hidrocarbonetos leves em rochas saturadas.

2.2.3.1 MOVIMENTO BROWNIANO

A difusão descreve o transporte de massa devido ao movimento randônico termal de moléculas e átomos. Este processo também é conhecido como movimento Browniano e pode ser representado por um caminho randônico molecular. A difusão causa um fluxo de massa de uma zona de maior concentração para uma zona de menor concentração e por isso, um aumento no espalhamento de uma frente de concentração com o tempo. A distribuição randônica de moléculas resulta num aumento da entropia. O fluxo de massa F [ML⁻²t⁻¹] por unidade de área de seção transversal, depende do gradiente de concentração e é expresso como:

$D = \frac{\partial C}{\partial C}$	
F = -D - D	(2.4)
∂x	

A Eq. 2.4 é conhecida como a primeira lei de Fick⁶ (FICK, 1855a,b apud GRATHWOHL, 1998). O coeficiente de difusão D [L^2 t⁻¹] mede a taxa em que as moléculas se espalham e C [ML^{-3}] denota a concentração do soluto que depende do tempo e distância x. A conservação de massa específica da segunda lei de Fick é (Eq. 2.5):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$
(2.5)

EINSTEIN (1905a,b; apud GRATHWOHL, 1998) notou que o espalhamento difusivo de moléculas é análogo a distribuição normal Gaussiânica:

$$P_{x} = \frac{1}{s\sqrt{2p}} \exp\left[-\frac{x^{2}}{2s^{2}}\right]$$
(2.6)

onde σ e P_x denotam o desvio padrão e a probabilidade, respectivamente.

A difusão de um número de moléculas ou partículas, inicialmente concentradas em um plano em x=0 (caso unidimensional), é analogamente descrito por:

⁶ Saliente-se que essa lei nasceu historicamente de observações empíricas. Associa o coeficiente de difusão ao inverso da resistência a ser vencida pelo soluto e que é governada pela interação soluto/meio (CREMASCO, 1998).

$N(x,t) = \frac{N_0}{2\sqrt{Dtp}} \exp(\frac{N_0}{2\sqrt{Dtp}})$	$\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right]$	(2.7)
--	---------------------------------	-------

onde N (x,t) denota o número de partículas (ou moléculas) em x depois do tempo t e N_0 é o número total de moléculas. Baseado na similaridade dos processos de difusão e na distribuição de Gauss, EINSTEIN (1905) e SMOLUCHOWSKI (1917) (apud GRATHWOHL,1998) introduziram a média dos quadrados dos deslocamentos como uma medida para a distância da difusão (Eq. 2.8):

$s^2 = 2Dt$	(2.8)

A média dos quadrados dos deslocamentos (σ^2) descreve a distância percorrida por uma molécula ao longo do eixo x depois de um dado tempo. Em sistemas de 2 ou 3 dimensões a distância "real" percorrida é maior do que as contribuições nas direções x, y ou z. Por isso, a média dos quadrados dos deslocamentos depende da dimensão do sistema (Eq. 2.9):



onde k denota a dimensão (1,2 ou 3). Em sistemas tri-dimensionais a Eq. 2.9 pode ser expressa em coordenadas esféricas :

$$N(r,t) = \frac{N_0}{(4\mathbf{p} \ D \ t)^{k/2}} \exp\left[-\frac{r^2}{4Dt}\right]$$
(2.10)

onde *r* denota a distância radial da origem onde as moléculas estão focadas em t=0 em um plano, ao longo de uma linha reta em um ponto no caso de 1D, 2D e 3D, respectivamente (2D: $\sigma^2 = x^2 + y^2 = 2D_xt + 2D_yt$; para $D_x = D_y \Rightarrow \sigma^2 = 2 \cdot 2$ Dt; 3D: $\sigma^2 = x^2 + y^2 + z^2 = 2D_xt + 2D_yt + 2D_zt$; para $D_x = D_y = D_z \Rightarrow \sigma^2 = 3 \cdot 2$ Dt). Em outras palavras, a distância de percurso observada na direção x, y ou z é menor do que *r* por um fator de \sqrt{k} ($r^2 = 2Dt$). No sistema de 2 ou 3 dimensões, só metade ou um terço (respectivamente) do pico máximo, ocorre nas direções x, y, ou z (KÄRGER e RUTHVEN, 1992). A Figura 2.4 mostra a distribuição de moléculas depois de um dado tempo no caso 1D, 2D e 3D.



FIGURA 2.4 - Difusão de partículas em casos de 1D (Eq. 2.7), 2D e 3D (Eq. 2.10). Todas as curvas são calculadas para Dt= ¼ (s = ½) (GRATHWOHL, 1998).

2.2.3.2 CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO EM GASES E EM LÍQUIDOS

Os coeficientes de difusão dependem da massa e do volume das moléculas que se difundem, da temperatura e do meio em que a difusão acontece. Correlações empíricas foram obtidas para o cálculo dos coeficientes de difusão. Pode-se notar que a aplicação de tais equações derivadas empiricamente (Eqs. 2.11 e 2.15) requer parâmetros em unidades específicas. Existem alguns métodos para se medir o coeficiente de difusão em gases (LYMAN et al.,1990), sendo que REISINGER e GRATHWOHL (1996) apontam como os melhores métodos o FSG (Fuller, Schetter e Giddings) de FULLER et al. (1966) e o WL (WILKE e LEE, 1955). O coeficiente de difusão para pares de gases apolares (D_{ar}), em pressão atmosférica (~1 atm) e em temperaturas baixas a moderadas T [K] pode ser estimado utilizando o método FSG:

$$D_{ar} = \frac{10^{-3} T^{1,75} \sqrt{1/m_{ar} + 1/m_g}}{P \left(V_{ar}^{1/3} + V_g^{1/3} \right)^2}$$
(2.11)

sendo que V_{ar} , V_g , m_{ar} e m_g denotam os volumes molares e massas moleculares médias do ar e gás difuso, respectivamente ($V_{ar} = 20,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$; $m_{ar} = 28,97 \text{ g/mol}$). P corresponde a pressão ambiente [atm].

"Qualquer que seja o soluto, eletrólito ou não⁷, a interpretação do mecanismo da sua difusão em um meio (ou solvente) líquido é complexo. Não há uma teoria, como ocorre em meio gasoso, que abrange todas as suas particularidades. Na falta de uma, existem várias, dentre elas a teoria hidrodinâmica, do salto energético e os modelos oriundos da mecânica estatística e da termodinâmica dos processos irreversíveis.

O grande empecilho que afeta o estudo da difusão em líquidos de não eletrólitos e de eletrólitos e, por via de conseqüência, a estimativa do coeficiente de difusão é a definição das estruturas moleculares do soluto e do solvente, que estão intimamente relacionadas com as forças intermoleculares do fenômeno difusivo" (CREMASCO, 1998). Na teoria hidrodinâmica, que por sinal, é a mais difundida na literatura , discute-se que a difusão molecular em líquidos depende fortemente das forças interativas entre as moléculas (ex. soluto e água, em soluções diluídas) que são representadas pelo arraste friccional Os coeficientes de difusão são por isso afetados pela viscosidade dinâmica (η) do líquido (a viscosidade da água a 293 °K = 20 °C é 1,002 x 10⁻³ N s/m² = Pa s = J s/m³ = 1,002 centipoise). Em soluções diluídas, os coeficientes de difusão são virtualmente independentes da composição. Várias correlações existem para se calcular os coeficientes de difusão aquosa. Para moléculas esféricas, que são muito maiores do que moléculas solventes (macromoléculas, colóides), ou partículas de raio molecular efetivo r_m[?], os coeficientes de difusão podem ser determinados pela equação de Stokes-Einstein (ATKINS,1985):

$$D_{aq} = \frac{K_B T}{6\boldsymbol{p} \, \mathrm{r_m} \boldsymbol{h}} \tag{2.12}$$

onde $K_{\rm B}$ denota a constante de Boltzmann (1,38066 . 10^{-23} J/°K) e T é a temperatura em °K (Kelvin). Um dos grandes problemas na teoria hidrodinâmica é justamente definir o raio molecular efetivo (r_m). Alguns autores, por exemplo, partindo da relação entre raio e volume (r_m ~ V_m^{1/3}), substituem no lugar do raio a raiz cúbica do volume molar do soluto avaliado na temperatura normal de ebulição. Outros consideram-no como raio de giro da molécula. CREMASCO (1998) apresenta uma Tabela com base em dados da literatura, contendo as

⁷ Soluto não eletrólito é aquele que em contato com uma solução líquida, não se decompõe em íons, de tal modo que a sua difusão será a da molécula-soluto no meio, como por ex. a difusão de hidrocarbonetos em soluções líquidas (CREMASCO, 1998).

propriedades de alguns gases e de alguns líquidos inorgânicos e orgânicos incluindo o volume molar do composto químico no ponto de ebulição e o raio de giro da molécula.

A importância da expressão de Stokes-Einstein reside no fato de ela fornecer, por intermédio da viscosidade do meio e da geometria do soluto, medidas adequadas para as forças intermoleculares que regem o fenômeno da difusão em líquidos diluídos. Além disso, serve como ponto de partida para a proposta de outras correlações experimentais.

Para o cálculo de coeficientes de difusão de moléculas orgânicas pequenas em soluções aquosas diluídas, WILKE e CHANG (1955) desenvolveram a correlação empírica largamente utilizada:

$$D_{aq} = \frac{7.4.10^{-8} T \sqrt{Xm_{sol}}}{\mathbf{h} \, \mathrm{V}^{0.6}}$$
(2.13)

onde η é expresso em unidades de centipoise. *X* denota um parâmetro empírico de associação do solvente (*X* = 2,6 para água; *X* = 1,9 para metanol; *X* = 1,5 para etanol; *X*=1 para o restante dos solventes) e *m*_{sol} é a massa molecular do solvente. V' [cm³/mol] denota o volume molar da substância em difusão (no ponto de ebulição) que pode ser estimado da lei de Kopp ou de volumes aditivos atômicos (SATTERFIELD,1970). Como uma primeira aproximação de V' e V_g, o volume molecular da substância líquida pode ser utilizado (ex. a relação da densidade do líquido e a massa molecular do soluto).

HAYDUCK e LAUDIE (1974) desenvolveram posteriormente a correlação de WILKE e CHANG (1955) e sugeriram constantes pouco diferentes baseadas no coeficiente de difusão aquoso (D_{aq}) medido para 89 compostos orgânicos:

$$D_{aq} = \frac{13,26.10^{-5}}{\boldsymbol{h}^{1,14} V^{,0,589}} \qquad [\text{cm}^2/s] \qquad (2.14)$$

O expoente empírico de viscosidade (em centipoise na Eq. 2.14) também leva em consideração a variabilidade da difusão com a mudança da temperatura. Por isso, a temperatura não está explicitamente incluída na Eq. 2.14. Recentemente WORCH (1993) encontrou a relação abaixo discriminada, que é baseada na viscosidade (em centipoise), na

temperatura e na massa molecular (mais rapidamente acessível do que o volume molar) da substância em difusão (m_s) :

$$D_{aq} = \frac{3,59.10^{-7} T}{h \,\mathrm{m_s^{0.53}}} \qquad [\mathrm{cm^2/s}] \qquad (2.15)$$

Na Figura 2.5, compara-se os diferentes métodos para se calcular os coeficientes de difusão no ar e na água em função da temperatura. Como exemplo de composto orgânico hidrofóbico foi utilizado o tricloroeteno.

Como a viscosidade de um fluido diminui com o aumento da temperatura, a difusão aquosa mostra uma maior dependência da temperatura do que a difusão na fase vapor (Fig. 2.5). A Tabela 2.1 mostra os coeficientes de difusão calculados e observados de alguns contaminantes orgânicos comuns no ar e na água.

Como a viscosidade dos líquidos depende exponencialmente da temperatura (lei de Arrhenius), o aumento dos coeficientes de difusão aquosa com a temperatura pode também ser descrito pelo tipo de relação de Arrhenius.



FIGURA 2.5 – Coeficiente de difusão do tricloroeteno (TCE) no ar (Eq. 2.11) e na água (Eqs. 2.12 a 2.15) em função da temperatura. Cálculos baseados no V_{g,TCE} = 93,5 cm³/mol; V_{TCE} = 107,1 cm³/mol; m_{TCE} = 131,51 g/mol; r_{TCE} = 3,4 nm (GRATHWOHL, 1998).

TABELA 2.1 - Coeficientes de difusão no ar (Dar) e na água (Daq) de alguns compostos orgânicos presentes na gasolina (calculados pela Eq.2.11 e pela Eq.2.14). Todos os dados obtidos a 25 °C; valores em parênteses são medidos no ar por LUGG, 1968 e na água por HAYDUK e LAUDIE, 1974. Adaptado de GRATHWOHL, 1998.

Composto	D _{ar} [cm ² /s]	D _{aq} [cm²/s]
Benzeno	0,094 (0,0932)	1,02 (1,09)E-05
Tolueno	0,0804 (0,0849)	0,906 (0,950)E-05
o-Xyleno	0,0735 (0,0727)	0,819E-05
m-Xyleno	0,0735 (0,0688)	0,819E-05
p-Xyleno	0,0735 (0,067)	0,819E-05
Naftaleno	0,0702	0,795E-05

2.2.3.3 DIFUSÃO NO MEIO POROSO EM REGIME PERMANENTE: O COEFICIENTE DE DIFUSIVIDADE EFETIVO

Um sólido poroso apresenta distribuição (ou não) de poros e geometrias interna e externa, peculiares que determinam a mobilidade do difundente. Em face disso, observa-se os seguintes tipos de difusão⁸:

- Difusão de Fick ou difusão ordinária
- Difusão de Knudsen
- Difusão configuracional

A Figura 2.6 proposta por WEISZ (1973) ilustra esses regimes de difusão em relação à dimensão da abertura média dos poros. Ela é extremamente útil na definição do tipo de mecanismo difusivo em sólidos porosos.



FIGURA 2.6 - O coeficiente e os regimes de difusão em função do tamanho dos poros (WEISZ,1973).

⁸ Existem outros mecanismos como a difusão superficial e o escoamento de Poiseuille. Ambos admitem o efeito da parede do poro na mobilidade do soluto. Maiores detalhes podem ser encontrados na obra de RUTHVEN (1984).

A difusão do soluto em meio poroso natural é retardada pela natureza tortuosa dos poros, a área de seção transversal é diminuída pela difusão e possivelmente pelo tamanho dos poros. Quando os poros do sólido poroso são relativamente grandes e sob condições de regime permanente, a difusão é descrita de acordo com a lei de Fick:

$$F = -D_e \frac{dC}{dx} \tag{2.16}$$

Sob condições não saturadas C refere-se à concentração do soluto na água do poro[ML^{-3}]. O coeficiente de difusão efetivo (D_e) [L^2 t⁻¹] aparece em razão da natureza tortuosa do sólido poroso. Esse coeficiente depende das variáveis que influenciam a difusão como temperatura, pressão e propriedades da matriz porosa : porosidade da partícula, raio de estrangulamento dos poros e tortuosidade e é definido como :

$$D_e = \frac{D_{aq} \boldsymbol{e}_t \boldsymbol{d}}{\boldsymbol{t}_f}$$
(2.17)

Os coeficientes $t_f e \delta$ são fatores adimensionais considerados respectivamente, para tortuosidade (> 1) e estrangulamento (\leq 1) dos poros. O coeficiente ε_t representa a porosidade efetiva da partícula que é função da área de seção transversal disponível para difusão, quando a difusão ocorre somente nos espaços vazios (nenhuma difusão nos sólidos). ε_t pode ser menor do que a porosidade total do meio, se o meio poroso contiver poros pequenos que não sejam acessíveis pelo soluto (exclusão do tamanho, difusão restrita) e poros que não contribuam para o transporte do soluto total tais como, poros mortos ou escondidos (LEVER et al., 1985).

Difusão de Knudsen - Em meio poroso não saturado, a difusão depende basicamente das colisões intermoleculares (ex. moléculas de água - moléculas do soluto). Por isso, a difusividade no poro é independente do diâmetro do poro e da distribuição do tamanho dos poros e é idêntica a difusividade molecular mesmo que os poros sejam grandes comparado ao caminho livre médio de uma molécula (λ) que é a distância percorrida entre as colisões (1 a 2 vezes o diâmetro molecular em líquidos e aproximadamente 70 vezes o diâmetro molecular em gases). Em sistemas aquosos, o caminho livre médio para a maioria dos compostos orgânicos é cerca de 1nm e por isso a difusão de Knudsen⁹ é negligenciada na maioria dos meios porosos saturados (KÄRGER e RUTHVEN,1992).

⁹ A difusão de Knudsen, segundo SATTERFIELD (1980), só é observada em gases.

O número de Knudsen (A/diâmetro do poro) é para a maioria dos compostos orgânicos menor do que 1 em poros acima do limite de microporos (> 1,5 nm). Segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) a classificação do tamanho do poro é assim definida¹⁰ (SING et al., 1985, apud GRATHWOHL, 1998):

Microporos	Largura do poro	< 2 nm
Mesoporos	Largura do poro	2 nm - 50 nm
Macroporos	Largura do poro	> 50 nm

Em poros estreitos preenchidos por líquido, contudo, o valor de D_e pode ser reduzido através do aumento no arraste, que é devido a maior viscosidade do solvente. Este aumento na viscosidade, comparada a viscosidade específica do solvente, é causado pela proximidade da parede do poro (CUSSLER,1984). Isto é especialmente aplicável para poros pequenos e estreitos que êm diâmetros na mesma ordem de magnitude que as moléculas que se difundem.

Tortuosidade - O fator tortuosidade (t_f) na Eq. 2.17 é função da geometria do poro e é definido como o quadrado da relação do comprimento do caminho efetivo (l_e) da trajetória do poluente no poro com a menor distância (l) em um meio poroso:

$$\boldsymbol{t}_{f} = \left(\frac{l_{e}}{l}\right)^{2} \rangle 1 \tag{2.18}$$

De acordo com DULLIEN (1991), o fator tortuosidade não é necessariamente uma propriedade do meio poroso mas um parâmetro do modelo capilar unidimensional do meio. O modelo capilar de um meio poroso assume um número de poros retos paralelos como um substituto dos poros tortuosos. A porosidade do modelo deve corresponder a porosidade média do meio. Por isso, o número de poros do modelo capilar é aumentado por um fator de $l_e \Lambda$. Conseqüentemente, $l_e \Lambda$ é elevado ao quadrado $(l_e \Lambda)^2$ na definição de D_e (EPSTEIN, 1989).

¹⁰ A classificação do tamanho de poros está relacionada à área da Química e não à área da Geotecnia, já que esta trabalha com escalas maiores.

O fator tortuosidade t_f como definido na Eq. 2.18 só é válido se o diâmetro capilar do modelo é representativo do diâmetro efetivo do poro do meio poroso (a porosidade é definida como o número de poros de diâmetro e comprimento dados). PETERSON (1958) mostrou que a difusão em poros de variadas seções transversais (variando o raio) pode resultar em fatores de tortuosidade extremamente anormais. DYKHUIZEN e CASEY (1989) mostraram que em meio poroso homogêneo e isotrópico o fator de tortuosidade é igual a 3. Em meio poroso natural, no entanto, esta condição de homogeneidade e anisotropia é dificilmente alcançada.

Na maioria dos casos só a porosidade total (ϵ) do meio poroso pode ser determinada (distribuição do tamanho dos poros e tortuosidades são desconhecidos). Por isso, a difusividade relativa (D'= D_e/D_{aq}) é freqüentemente definida como uma função empírica de (ϵ) somente ($\delta = 1$):

$$D_e = D_{aq} \boldsymbol{e}^m \Rightarrow \boldsymbol{e}^m = \frac{\boldsymbol{e}}{\boldsymbol{t}_f} = D'$$
(2.19)

onde m é um expoente empírico.

A Eq. 2.19 é análoga à lei de Archie que é uma correlação empírica descrevendo a condutância elétrica em rochas porosas (ARCHIE, 1942 apud GRATHWOHL, 1998). O gradiente de concentração que dá o aumento do fluxo difusivo, neste caso, é análogo ao campo elétrico (KLINKENBERG, 1951).

2.2.3.4 DIFUSÃO TRANSIENTE: O COEFICIENTE DE DIFUSÃO APARENTE

A difusão transiente de um soluto que está sujeito a sorção em meio poroso, é descrito pela segunda lei de Fick:

$\partial C = \partial^2 C$	дд	(2,20)
$e \frac{\partial t}{\partial t} = D_e \frac{\partial x^2}{\partial x^2} = 1$	∂t	(2.20)

onde $\rho \partial q/\partial t$ representa um termo que leva em conta a sorção do soluto. $\varepsilon \in \rho$ denotam a porosidade e a massa específica do solo, respectivamente (note: $\rho = (1-\varepsilon) \rho_s$; ρ_s é a massa específica dos sólidos [ML⁻³]).

Se a sorção segue uma isoterma linear e o processo físico de sorção em um local interno é rápido comparado ao processo de difusão (equilíbrio local), então o coeficiente de distribuição ($K_d = q/C$) pode ser usado para expressar a Eq.2.20 como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} (\boldsymbol{e} + \mathbf{K}_{d} \boldsymbol{r}) = D_{e} \frac{\partial^{2} C}{\partial x^{2}}$$
(2.21)

O termo ϵ + K_d ρ é também conhecido como o fator α do meio poroso (ex. fator de capacidade da rocha). A razão D_e/ α é o coeficiente de difusão efetiva transiente, aqui indicado como coeficiente de difusão aparente, D_a:

$$D_a = \frac{D_{aq} \boldsymbol{e}_t}{(\boldsymbol{e} + \mathbf{K}_d \boldsymbol{r}) \boldsymbol{t}_f} = \frac{D_e}{\boldsymbol{a}}$$
(2.22)

Os poros mortos ou escondidos não são quantificados na porosidade efetiva (ε_t). No entanto, estes poros (incluídos na porosidade total ε) contribuem para o fluxo de sorção/desorção sob condições transientes. O estrangulamento é negligenciado na Eq. 2.22.

No caso da inexistência de poros mortos ou escondidos, ε_t equivale a ε , e o fator de retardamento em um simples poro R_p pode ser definido como:

$$R_p = \frac{a}{e} = 1 + K_d \frac{r}{e}$$
(2.23)

A definição de R_p é análoga ao fator de retardamento usado para descrever o transporte advectivo de solutos em águas subterrâneas em condições de equilíbrio. Sendo assim, D_a pode ser interpretado como um coeficiente de difusão de retardo no poro:

$$D_a = \frac{D_p}{R_p} \tag{2.24}$$

onde D_p denota o coeficiente de difusão no poro (D_{aq}/t_f) . Se nenhuma sorção do soluto ocorre no meio poroso ($K_d = 0$; conservativo, traçador não reativo), R_p é igual a 1 e D_a equivale a D_p .

Se a sorção é não linear, o coeficiente de distribuição K_d depende da concentração. Conseqüentemente o coeficiente D_a também. Como uma primeira aproximação linear para uma isoterma de sorção não linear tipo Freundlich, D_a para uma certa escala de concentração (descrita por uma concentração representativa C) pode ser estimada por:

$$D_a = \frac{D_e}{(\mathbf{e} + \mathbf{r} \,\mathrm{K}_{\mathrm{Fr}} C^{1/n-1})}$$
(2.25)

A Figura 2.7 mostra a dependência da concentração de D_a e R_p , respectivamente, para isotermas de sorção de Freundlich com diferentes graus de não linearidade. A Eq. 2.26 pode ser usada para calcular um valor de D_a , que pode ser assumido como constante dentro de uma escala de concentração limitada. Como as concentrações mudam com o tempo durante a difusão limitada pela sorção ou desorção no caso de sorção não linear, D_a aparece como um parâmetro dependente do tempo.

Se ε é pequeno comparado a ρ $K_{\rm Fr}$ (ex. 0,1 e 24; respectivamente, veja linha tracejada na Fig. 2.7), $R_{\rm p}$ e 1/D_a dependem somente de C^{1/n-1}, e irão diminuir com o aumento das concentrações para 1/n < 1 e vice-versa.



FIGURA 2.7 – Impacto das isotermas de sorção não-linear de Freundlich no fator de retardamento e na difusividade (R'p e 1/D'a são normalizados : (e +r K_{Fr} C^{1/n-1})/ (e +r K_{Fr}). Neste exemplo e e r são 0,1 e 2,4 respectivamente (GRATHWOHL, 1998).

2.2.4 TRANSFERÊNCIA DE MASSA POR DIFUSÃO EM MEIOS POROSOS NÃO SATURADOS

2.2.4.1 DIFUSÃO DA FASE VAPOR NA ZONA NÃO SATURADA

A zona não saturada do solo tem um papel importante na retenção e dispersão de vários contaminantes. O mecanismo inicial de transporte do contaminante em subsuperfície é o fluxo líquido. Uma vez que o fluxo líquido cessa, uma região de saturação residual de compostos orgânicos voláteis (VOC) líquidos permanece no solo (SCHWILLE, 1984, 1988; HOAG e MARLEY, 1986). Nesta região uma fase descontínua de líquidos essencialmente imóveis na fase não aquosa (NAPL) (BAEHR e CORAPCIOGLU, 1987) é mantida por forças capilares. Segundo VAN DER WAARDEN et al. (1971) e ZALIDIS et al. (1991), a região saturada residual age como uma fonte da qual podem ocorrer futuras dissoluções de contaminantes na água de infiltração e vaporização do gás nos vazios do solo (ACHER et al., 1989). Como o coeficiente de difusão em um líquido é cerca de 10000 vezes menor do que o coeficiente de difusão em um gás (GRATHWOHL,1998), o fluxo difusivo na zona não saturada depende principalmente dos espaços vazios preenchidos por ar o que é uma função do conteúdo de água. Para espécies contaminantes com altas pressões de vapor ou um baixo coeficiente de partição ar-água, existe um aumento potencial da migração do vapor (que irá poluir a água subterrânea e o solo adjacente às fases aquosa e não aquosa) de compostos orgânicos voláteis, imóveis (SCHWILLE,1984,1988). SLEEP e SYKES (1989) mostraram que a contaminação da água subterrânea por difusão gasosa (longe da fonte de contaminação líquida, residua) pode se tornar um problema muito maior de poluição do que pelo líquido residual propriamente dito. CORAPCIOGLU e BAEHR (1987), BAEHR e CORAPCIOGLU (1987) modelaram o transporte de hidrocarbonetos de derivados de petróleo em solos como um líquido imiscível com transporte tanto na fase líquida quanto na fase vapor. Este modelo mostrou que o transporte difusivo na fase vapor é predominante em relação ao transporte difusivo e dispersivo na fase aquosa quando a fase imiscível estava imóvel. Além disso, nos sistemas de extração de vapor, que são continuamente usados para remediar locais com espécies químicas voláteis, a taxa de remoção é governada pela difusão na fase vapor de zonas de baixa permeabilidade para as zonas de mais alta permeabilidade (HO e UDELL, 1992; JOHNSON et al., 1990).

A difusão de vapores contaminantes na zona não saturada tem sido assumida pela adequação da primeira e da segunda lei de Fick. A primeira lei assume que o fluxo de massa

de qualquer espécie é proporcional ao seu gradiente de concentração. Ela é aplicável a sistemas onde o fluxo de uma espécie pode ser assumido, independente do fluxo de outras e inerentemente, assume uma baixa concentração para aquelas espécies na fase gasosa específica. Isto tem sido utilizado por ROLSTON et al. (1969), BROWN e ROLSTON (1980) e outros autores para caracterizar o transporte gasoso difusivo. Contudo, misturas orgânic as líquidas com compostos com altas pressões de vapor podem ocupar uma porção significante dos vazios do solo ao serem derramadas no solo (BAEHR e BRUELL, 1990; JOHNSON e PERROT, 1991; HULING e WEAVER, 1991). Nestas altas pressões de vapor o fluxo de cada espécie é dependente do fluxo de outras espécies.

Para relacionar o fluxo interdependente da difusão de espécies, equações da difusão geral de multicomponentes advindas da teoria da cinética de gás podem ser utilizadas (CHAPMAN e COWLING, 1970; HIRSCHFELDER et al., 1964; CUNNINGHAM e WILLIAMS, 1980; MASON e MALINAUSKAS, 1983). WOOD e GREENWOOD (1971) investigaram a distribuição de CO2 e O2 na fase gasosa do solo. Usando equações de multicomponentes eles mostraram que o aumento na pressão parcial de CO₂ foi proporcional a queda da pressão parcial de O₂. A lei de Fick, no entanto, não foi utilizada nesta relação. JAYNES e ROGOWSKI (1983) concluíram que a lei de Fick resultaria de estimações incorretas das distribuições e fluxos de massa para sistemas contendo mais do que dois componentes na fase vapor, quando as concentrações das espécies que se difundem não é negligenciada, comparada às concentrações na fase gasosa específica. Eles mostraram teoricamente que em sistemas ternários o coeficiente de difusão Fickniano depende não só do coeficiente binário de difusão e relações de fluxo, mas também da fração molar das espécies difundidas. LEFFELAAR (1987) simulou o processo de denitrificação transiente em solos usando as formulações de multicomponentes e concluiu que quando os coeficientes de difusão binária são diferentes por um fator de 2, a difusão de gases em misturas gasosas múltiplas pode não ser exatamente modelada com a lei de Fick. Neste caso, equações com multicomponentes devem ser utilizadas.

BAEHR e BRUELL (1990) não observaram qualquer desvio significante da lei de Fick em sistemas ternários contendo vários compostos orgânicos voláteis (VOCs) quando estes compostos se difundiram nas misturas estagnantes de O_2 e N_2 . Segundo AMALI e ROLSTON (1993) a difusão do vapor em misturas contendo mais do que uma espécie de composto orgânico precisa ser investigada, já que muitos compostos orgânicos voláteis com diferentes pressões de vapor são encontrados simultaneamente em solos. A inadequabilidade da lei de Fick para lidar com a difusão de Knudsen tem sido mostrada pelos trabalhos de THORSTENSON e POLLOCK (1989), BURGANOS e SOTIRCHOS (1988) e outros. Sob pressões atmosféricas normais, a difusão de Knudsen seria importante quando o trajeto livre médio das moléculas é maior do que um centésimo do diâmetro dos poros preenchidos por gás (WAKAO et al., 1965). THORSTENSON e POLLOCK (1989) apresentaram um explicação detalhada dos vários modos de transporte por vapor em uma mistura de multi-componentes. Os autores concluiram que se um gás não atmosférico forma uma fração significativa dos gases em uma zona não saturada, formulações do transporte de multi-componentes deveriam ser utilizadas. Contudo, não é claro que fração significativa do fase vapor do solo poderia ser ocupada por vapores dos compostos orgânicos voláteis para exigir o uso de formulações de multi-componentes.

Em condições naturais só gradientes de menor pressão existem em subsuperfície (de acordo com JURY et al., 1991) só 0,5%, 1%, 0,1% e 7% a 8% de toda a troca gasosa é causada respectivamente pelos efeitos de temperatura, mudanças na pressão barométrica, vento e precipitação. Por isso, a transferência de compostos gasosos é geralmente governada pela difusão na fase vapor.

Similar a definição dos coeficientes de difusão aquosa na zona saturada, o coeficiente de difusão efetivo gasoso, na zona não saturada, pode ser calculado baseado em correlações empíricas da forma geral (CURRIE, 1960):

$$\frac{D_{eg}}{D_g} = \frac{n_g}{t_f} = f(n_g) \approx b.n_g^m$$
(2.26)

onde D_g , D_{eg} e n_g são respectivamente os coeficientes de difusão gasoso molecular, o coeficiente de difusão efetivo na zona não saturada e o volume de poros preenchido por ar; *b* e *m* são constantes empíricas.

Relações similares, como a apresentada acima, foram propostas por MILLINGTON e QUIRK (1960) e por SALLAM et al. (1984) para areias, siltes e argilas que incluíram adicionalmente a porosidade total (*n*) (Tabela 2.2). O modelo de SALLAM et al. (op. cit.) é baseado em amostras de solo deformadas, secas a uma temperatura de 105 °C e novamente umedecidas. Este modelo é uma modificação do método proposto por MILLINGTON e QUIRK (1960). Em trabalho mais antigo e realizado em diversos tipos de materiais e solos, PENMAN et al. (1940) propuseram uma outra correlação e concluiram que o coeficiente de difusão efetivo é independente do conteúdo de água e da textura do material. No entanto KAWANISHI et al. (1997) concluiram que o modelo é antiquado. FUENTES et al. (1991) citaram ainda um outro modelo de MILLINGTON e QUIRK (1959) baseado em amostras indeformadas de argila. Este modelo é válido sobretudo para amostras com conteúdo volumétrico de água de 1% a 3%.

Uma descrição mais detalhada destes e de outros modelos pode ser encontrada em HAMAKER (1972) e KAWANISHI et al. (1997).

A maioria dos modelos são baseados na seguinte expressão geral (veja Tabela 2.2):

$$\left|\frac{D_{eg}}{D_g} = \frac{n_g^{\ k}}{n^l}\right| \tag{2.27}$$

onde k e l são coeficientes empíricos calculados. Tem-se que :

$$n = w + n_g [-] \tag{2.28}$$

onde w é o conteúdo volumétrico de água [-].

TABELA 2.2 - Métodos para calcular o coeficiente de difusão efetivo D_e do coeficiente de difusão no ar D_{ar}, sendo que n é a porosidade total e n_g o volume de poros preenchidos por ar. Modificado de KLENK (1998).

PENMAN (1940)	$\frac{D_{eg}}{D_g} = 0,66 n_g$
MILLINGTON (1959)	$\frac{D_{eg}}{D_g} = n_g \frac{4}{3}$
MILLINGTON e QUIRK (1960) – Modelo 1	$\left[\frac{D_{eg}}{D_g} = \frac{n_g^{10/3}}{n^2}\right]$
MILLINGTON e QUIRK (1960) – Modelo 2	$\left[\frac{D_{eg}}{D_g} = \frac{n_g^2}{n\frac{2}{3}}\right]$
SALLAM et al. (1984)	$\frac{D_{eg}}{D_g} = \frac{n_g^{3,1}}{n^2}$
MOLDRUP et al. (1997)	$\frac{D_{eg}}{D_g} = 0.66 \frac{{n_g}^3}{n^2}$

KARINI et al. (1987) e FARMER et al. (1980) confirmam a validade do modelo 1 de MILLINGTON e QUIRK (1960). PETERSON et al. (1988) concluem que o modelo 1 de MILLINGTON e QUIRK (op. cit.) sobrestima o coeficiente de difusão efetivo. Segundo JIN et al. (1994) os coeficientes de difusão efetivo são menores do que os calculados pelo modelo de PENMAN (1940) e maiores do que os calculados pelo modelo 1 de MILLINGTON e QUIRK (op. cit.). JIN e JURI (1996) observaram que o modelo 2 de MILLINGTON e QUIRK (1960) é válido para estimativas grosseiras do coeficiente de difusão efetivo. MOLDRUP et al. (1997) sugeriu que a difusão de gases em solos indeformados é melhor descrita usando a Eq. de PENMAN (1940) em combinação com o expoente k da Eq. 2.27 igual a 3. KLENK (1998) realizou ensaios em amostras de solos deformadas e contaminadas com PCE e tolueno e concluiu que o modelo 1 de MILLINGTON e QUIRK (op.cit.) é válido.

A Fig. 2.8 mostra uma comparação de algumas correlações empíricas selecionadas por GRATHWOHL (1998). Recentemente, a teoria de percolação foi aplicada com sucesso para relacionar o volume de poros preenchido por ar e o coeficiente de difusão efetivo em diversos solos saturados (KAWANISHI et al. 1997).



FIGURA 2.8 – Difusividades na zona não saturada em função do volume de poros preenchido por ar. GRATHWOHL (1998).

Sob condições transientes, o fator de capacidade tem sido utilizado para o cálculo do coeficiente de difusão aparente na zona não saturada (D_{ag}):

$$D_{ag} = \frac{D_{eg}}{a} \text{ sendo que } a = n_g + \frac{w}{H} + \frac{K_d r}{H} = (n - wr) + \frac{wr}{H} + \frac{K_d r}{H}$$
(2.29)

Neste caso, C na primeira e na segunda lei de Fick refere-se a concentração na fase vapor do contaminante.

A Tabela 2.3 apresenta os coeficientes de difusão aparente calculados para alguns compostos da gasolina , desprezando-se a sorção na fase sólida do solo (ex. no caso de areia quartzosa, cascalho, etc.) através do coeficiente de difusão efetivo (Eq. 2.27) (reportado por SALLAM et al, 1984) e calculados pela Eq. 2.29.

Observa-se na Tabela 2.3 que o coeficiente de difusão aparente (D_{ag}) dos cinco compostos da gasolina em silte não saturado é duas ordens de magnitude menor do que na areia. Os resultados são fortementes influenciados pelo teor de umidade das amostras.

TABELA 2.3 - Coeficientes de difusão aparente na zona não saturada calculados para alguns
compostos da gasolina, obtidos através do coeficiente de difusão efetivo
(calculado pela eq. 2.27, com k = 3,1 e l = 2) e calculados pela Eq. 2.29, para
areia e silte a 25 °C. (Modificado de SALLAM et al., 1984; RESINGER e
GRATHWOHL,1996).

	Meio	Areia		Silte			
Porosidade tota	al <i>n</i> [-]		0,40			0,48	
Volume de po	ros preenchidos por ar <i>n</i> g[-]		0,36			0,12	
Conteúdo de a	água <i>w</i> = <i>n -n</i> g		0,04			0,36	
Composto Co	onstante de Henry [-]	Coeficiente de Difusão Efetivo, Fator de Capacidade e Coef. de Difusão Aparente		or de arente			
		D _{eg} [cm²/s]	α	D _{ag} [cm²/s]	D _{eg} [cm²/s]	α	D _{ag} [cm²/s]
Benzeno	0,224	0,023	0,54	0,0427	0,053	1,73	3,07E-04
Tolueno	0,271	0,021	0,51	0,0414	0,047	1,45	3,25E-04
o-Xyleno	0,219	0,019	0,54	0,0350	0,043	1,76	2,44E-04
m-Xileno	0,257	0,019	0,52	0,0368	0,043	1,52	2,83E-04
p-Xileno	0,257	0,019	0,52	0,0368	0,043	1,52	2,83E-04

2.2.4.2 MEDIDA DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO : ENSAIOS TIME-LAG

O método time-lag mede o fluxo do soluto em uma amostra (ex. camada de argila) sob uma dada concentração constante de solutos através da mesma. Simbolicamente a amostra está inicialmente livre do soluto e as concentrações são mantidas constantes em uma superfície ($C = C_0$, x = 0) e essencialmente nulas (ou muito menor do que C_0) em outra superfície ($C \approx 0$, x = d). Depois de um certo tempo (cerca de 3 t_{iag}) as condições de regime permanente são alcançadas e o fluxo difusivo através da amostra é constante ao longo do tempo.

As vantagens do método time-lag é que os coeficientes de difusão efetivos e os fatores de capacidade podem ser medidos separadamente depois que as condições de regime permanente são alcançadas. Contudo, o tempo para se chegar as condições de regime permanente, para amostras de baixa porosidade e/ou alta capacidade de sorção, pode ser da ordem de mais do que 100 dias e a experiência de laboratório mostra que é difícil manter as condições de contorno estáveis sob longos períodos de tempo.

Neste método, as seguintes condições de contorno se aplicam :

t = 0	x > 0	$\mathbf{C} = 0$
t > 0	$\mathbf{x} = 0$	$\mathbf{C} = \mathbf{C}_0$
t > 0	$\mathbf{x} = \mathbf{d}$	$\mathbf{C} = 0$

A massa acumulativa (M) que se difunde através de uma amostra por unidade de área (ex. em mg/cm²) é dada pela seguinte solução analítica:

$$M = \frac{C_0 D_e t}{d} - \frac{C_0 a d}{6} - \frac{2C_0 a d}{p^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left[\frac{-n^2 p^2 D_a t}{d^2}\right]$$
(2.30)

Para longos períodos de tempo, a expansão das séries desaparece e uma relação linear é obtida entre M e tempo (condições de regime permanente):

$$M = \frac{C_0 D_e}{d} t - \frac{C_0 \mathbf{a} d}{6} \tag{2.31}$$

Os coeficientes $D_e e \alpha$ são obtidos pela análise de regressão linear da massa acumulativa vs. tempo, depois que condições de regime permanente são estabelecidas. A inclinação (dM/dt) de um gráfico M em função do tempo então é proporcional a D_e :

$$D_e = \frac{d}{C_0} \frac{dM}{dt}$$
(2.32)

O intercepto (M_i) com o eixo das ordenadas gera o fator de capacidade :

$$\boldsymbol{a} = \frac{6}{C_0 d} \boldsymbol{M}_i \tag{2.33}$$

Se não houver sorção do soluto (traçador perfeito) e o espaço inteiro do poro for totalmente acessível pelo soluto, α corresponde a porosidade total da amostra. O intercepto com o eixo tempo corresponde ao t_{iag} que é aproximadamente 1/3 do tempo necessário para se chegar às condições de regime permanente (Figura 2.9):

$$t_{lag} = \frac{d^2 \mathbf{a}}{6D_e} \tag{2.34}$$

O método time-lag permite que α e D_e sejam determinados independentemente. A Figura 2.9 mostra um exemplo típico da difusão de TCE através de uma amostra de argila com a análise de regressão (Eq. 2.31) e M modelado pela Eq. 2.30.



FIGURA 2.9 - Difusão através de uma camada de argila. Símbolos: ic: dentro da câmara; oc: fora da câmara; linha sólida: dados calculados pela Eq. 2.30; linha tracejada: relação linear – Eq. 2.31; inclinação (dM/dt) e intercepto (Mi) são proporcionais a D_e e a, respectivamente (Eqs.: 2.32 e 2.33) (GRATHWOHL, 1998).

A partir da determinação do coeficiente de difusão efetivo (D_e) e do fator de capacidade (α) é possível se calcular o coeficiente de difusão aparente (D_a):

$$D_a = \frac{D_e}{a} \tag{2.35}$$

Nota-se que o erro para se determinar α para amostras com baixas capacidades de sorção ou porosidades (α próximo a zero) pode ser significante (resultando outra vez em maiores erros no D_a). Maiores erros podem também ocorrer no cálculo do coeficiente de distribuição (K_d), que pode ser derivado do fator de capacidade (α) contanto que a porosidade do meio poroso (ϵ) e a massa específica dos sólidos (ρ_s) sejam conhecidas:

k = a - e	(2, 36)
$\mathbf{r}_d = \frac{\mathbf{r}_d}{(1-\boldsymbol{e})\boldsymbol{r}_s}$	(2.50)

A porosidade (ϵ) representa, neste caso, só o espaço do poros que é acessível pelo soluto, isto é, não leva em conta os poros isolados ou espaços entre camadas em minerais de argila expansivos. Para traçadores (nenhuma sorção: $K_d = 0$) α é igual a ϵ .

O fator tortuosidade (τ_f) pode ser calculado das difusividades aquosa livre e efetiva e da porosidade:

$$\boldsymbol{t}_f = \frac{D_{aq}\boldsymbol{e}_f}{D_e} \tag{2.37}$$

Em argilas a porosidade efetiva através da qual se dá o transporte de solutos (ε_t) pode ser menor do que a porosidade total (ε). Em muitos casos (ex. rochas sedimentares) ε_t é razoavelmente próxima a ε . Para traçadores não reativos D_a corresponde a D_p (coeficiente de difusão do poro) e τ_f pode ser calculado baseado em α :

$$\boldsymbol{t}_{f} = \frac{D_{aq}}{D_{a}} = \frac{D_{aq}}{D_{p}} = \frac{D_{aq}\boldsymbol{a}}{D_{e}}$$
(2.38)

que produz valores diferentes da Equação anterior se α e ϵ_t não forem iguais.

O método time-lag tem limitações na investigação da difusão de compostos químicos extremamente sorventes (ex. hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) ou difusão em rochas

sedimentares com alta capacidade de sorção (folhelhos, argilitos) por causa do longo período necessário para se chegar ao regime permanente. Também em amostras com porosidade extremamente baixa, os fluxos difusivos resultam em concentrações que podem estar próximas ao limite de detecção do equipamento ou próximas às concentrações padrões utilizadas para comparação. Os fatores de capacidade (α) destas amostras são relativamente próximos a zero, o que resulta em erros significativos. O decréscimo nos fatores de capacidade de traçadores conduz a um aumento nos desvios das porosidades determinadas independentemente.

2.3 CINÉTICA DA DISSOLUÇÃO DA FASE LÍQUIDA NÃO AQUOSA

Em subsuperfície, os contaminantes orgânicos podem ser encontrados como uma fase líquida não aquosa (NAPL) em duas formas distintas. Em forma de glóbulos presos no meio poroso ou em forma de plumas como uma fase distinta, acima de zonas de baixa permeabilidade (SCHWILLE, 1988; ANDERSON et al., 1992; VOUDRIAS e YEH, 1994).

No presente item, são discutidos os processos de transferência de massa que controlam a liberação de compostos orgânicos de uma fase líquida não aquosa (NAPL) e de misturas de multicomponentes de NAPL como a gasolina ou creosoto.

A transferência de massa na fase aquosa depende da solubilidade aquosa dos compostos orgânicos do NAPL e da difusividade molecular. Como a solubilidade aquosa é um parâmetro chave na cinética de dissolução do NAPL, ela será discutida na seção 2.3.1.

A cinética de dissolução de contaminantes orgânicos da fase líquida não aquosa residual (glóbulos), presa no meio poroso granular, será discutida nas seções 2.3.2.1 e 2.3.2.2 baseada na ¹⁴ lei de Fick (difusão do filme). Por outro lado, para o cálculo das taxas de transferência de massa de plumas de contaminantes líquidos, que flutuam sobre o nível de água subterrânea (LNAPL) ou que são mais pesados que a água (DNAPL), utiliza-se da 2⁴ lei de Fick (seção 2.3.2.3).

A taxa de dissolução de um NAPL no local contaminado influenciará na magnitude das concentrações dos compostos orgânicos dissolvidos na água subterrânea tanto quanto no tempo em que o NAPL persistirá no meio. A concentração de compostos orgânicos do NAPL, na fase aquosa, irá depender de suas solubilidades na água, da taxa de transferência de massa destes para a fase aquosa e do tempo de contato do NAPL com a fase aquosa.

2.3.1 SOLUBILIDADE AQUOSA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DA GASOLINA

A solubilidade é um parâmetro chave influenciando o transporte, a persistência e o destino dos hidrocarbonetos derivados da gasolina em sistemas naturais (BROOKMAN, et al.,1985). A solubilidade de um componente e sua concentração subseqüente na água afeta, entre outros fatores, a sorção, a dispersão, a difusão, a volatilização, a degradação, a toxicidade e a bioacumulação dos compostos orgânicos da gasolina. Por causa da importância deste parâmetro químico, BROOKMAN et al.(1985) realizou uma compilação das solubilidades de 276 hidrocarbonetos da gasolina publicadas na literatura. Enquanto estas solubilidades são válidas para condições presentes de laboratório, alguns cuidados devem ser tomados para se extrapolar os dados para condições ambientais. A temperatura, o pH, a resistência iônica e alguns outros fatores podem afetar a dissolução de hidrocarbonetos no solo e no ambiente aquoso.

As taxas de dissolução de NAPLs, em geral, aumentam com o aumento da solubilidade aquosa de seus constituintes. A solubilidade de compostos orgânicos não iônicos depende de seu volume molecular e de sua polaridade; além disto, a solubilidade diminui com o aumento da área de superfície hidrofóbica das moléculas (GRATHWOHL, 1998).

2.3.1.1 SOLUBILIDADE DE MISTURAS DE COMPOSTOS ORGÂNICOS: LEI DE RAOULT

BANERJEE (1984) e GROVES (1988) descrevem métodos para prever a solubilidade de misturas de compostos químicos orgânicos em água baseados em equações de coeficiente de atividade. A solubilidade aquosa de compostos químicos orgânicos geralmente diminui com o aumento da salinidade (EGANHOUSE e CALDER,1976; ROSSI e THOMAS, 1981). Contudo, matéria orgânica dissolvida, tais como as que ocorrem naturalmente em ácidos húmicos e fúlvicos, aumentam a solubilidade de compostos orgânicos hidrofóbicos em água (LYMAN et al., 1982; CHIOU et al., 1986).

No caso da gasolina, que tem uma variedade de compostos orgânicos com diferentes solubilidades individuais, os compostos mais solúveis irão se dissolver mais rapidamente e deixar para trás os menos solúveis. Este processo afeta a concentração do composto na fase aquosa que diminuirá proporcionalmente com a diminuição da sua fração molar na mistura. Por isso, a proporção de compostos orgânicos no NAPL e na pluma dissolvida mudam com o tempo.

A solubilidade destes compostos tende a diminuir à medida que aumenta o número de carbonos das moléculas e diminui a polaridade. A solubilidade dos componentes que formam a gasolina também é fortemente afetada pela composição da mistura e tende a ser menor que a solubilidade do componente puro, conforme mostrou o trabalho de BANERJEE (1984).

A lei de Raoult descreve o comportamento de solutos em uma mistura ideal de duas fases em equilíbrio (BANERJEE, 1984; LANE e LOEHR,1992). Em equilíbrio de fases, o potencial químico de cada soluto é uniforme entre as duas fases. Utilizando a convenção de Raoult, na qual o soluto puro líquido é considerado no estado padrão, a concentração (C_i^w) de cada soluto em uma mistura gasolina-água em equilíbrio pode ser expressa como:



onde C_i^w é a concentração do soluto na fase aquosa em equilíbrio com a fase orgânica (isto é, gasolina), $c_i^c e \gamma$ são a fração molar e os coeficientes de atividade do soluto i na fase orgânica (gasolina), respectivamente; e S_i^w é a solubilidade líquida do soluto puro. Em muitos trabalhos, nos quais se considera a dissolução de hidrocarbonetos de petróleo, assume-se γ_i^c como sendo igual a unidade porque as interações entre componentes com estruturas químicas similares são consideradas insignificantes (SHIU et al.,1988 apud LESAGE e BROWN, 1994).

2.3.1.2 AUMENTO DA SOLUBILIDADE : COSOLVENTES

A adição de solventes orgânicos polares, completamente miscíveis ou altamente solúveis em água (ex. metanol, etanol, terta- butil –álcool, MTBE) a uma mistura de hidrocarbonetos e água, tem um efeito potencial cosolvente, resultando em um aumento na concentração aquosa de hidrocarbonetos. (GROVES, 1988; FU e LUTHY,1986 b). Uma conseqüência do aumento da solubilidade é o decréscimo da sorção e um aumento da mobilidade do contaminante nos solos (RAO et al., 1990). O efeito provocado pelos

cosolventes em aumentar a solubilização de compostos solúveis foi demonstrado e descrito por vários autores (MIHELCIC, 1990).

O Brasil é o líder mundial no uso de etanol como combustível automotor. Mais do que 11 bilhões de litros de etanol para combustível são produzidos por ano. Cerca de 15% dos veículos utilizam álcool como combustível e o restante utiliza uma mistura de 22% a 26% de etanol adicionado à gasolina. Portanto, é necessário avaliar os efeitos cosolventes do álcool na gasolina.

Existem vários modelos termodinâmicos químicos e aproximações teóricas para se determinar a solubilidade de compostos orgânicos hidrofóbicos em misturas de solventes, como os modelos UNIQUAC/UNIFAC (ABRAMS et al., 1975 e FREDENSLUND et al., 1975), o modelo log-linear (YALKOWSKY et al. ,1976), a aproximação pelo Excesso de Energia Livre (EFE) (WILLIANS e AMIDON, 1984, apud FU e LUTHY,1986 a; MIHELCIC, 1990); o modelo ARSOL (FU et al., 1986) e solventes binários quase-ideais (NIBS)(JUDY et al., 1987).

A abordagem de NIBS (apud PINAL et al., 1990) é mais adequada para sistemas em que não há formação de ponte de hidrogênio.

2.3.1.2.1 Modelo UNIFAC

Originalmente o UNIFAC foi usado para prever os coeficientes de atividade de hidrocarbonetos em outros hidrocarbonetos solventes, mas ele foi estendido para incluir a água como um soluto e como um solvente. O modelo tem como fundamento que os compostos químicos devem ser estruturalmente decompostos em grupos funcionais, sendo que cada grupo tem uma única contribuição em direção ao coeficiente de atividade de um composto químico (KAN e TOMSON, 1996). Contudo, a precisão do método de estimativa do UNIFAC permanece controvertida. Discrepâncias de até 4 ordens de magnitude foram reportados na previsão de solubilidades aquosas, na pressão de vapor e nos coeficientes de partição octanol/água usando uma versão mais antiga dos parâmetros de interação (CHEN e HOLTEN-ANDERSEN, 1993). Desde então, várias revisões foram feitas para os parâmetros (CHEN e HOLTEN-ANDERSEN, 1993; HANSEN et al., 1991). GUPTE e DANNER (1987) discutiram as limitações do modelo UNIFAC quando usado para prever diagramas de fase ternários. Eles concluíram que as previsões do UNIFAC nem sempre são muito seguras para sistemas envolvendo água e álcoois.
2.3.1.2.2 Modelo Log-Linear

O modelo log-linear, descrito por YALKOWSKY e ROSEMAN (1981), tem sido bastante utilizado para estimar diretamente a solubilidade de um soluto em uma mistura de água-cosolvente e é representado pela seguinte relação empírica:

$$\log C_i^m = \log C_i^w + \boldsymbol{s} \quad f_c \tag{2.40}$$

onde C_i^m é a concentração do soluto i na mistura água-cosolvente (mg/L), C_i^w é a concentração do soluto i na água pura (mg/L), f_c é a fração volumétrica (0,2 $\leq f_c \leq 1$) do cosolvente na fase aquosa e σ é a potência de cosolvência, ou melhor, a medida da capacidade relativa do cosolvente solubilizar os compostos orgânicos hidrofóbicos :

onde C_i^{c} é a solubilidade do soluto i no cosolvente puro.

O efeito dos cosolventes na sorção/partição de compostos orgânicos foi discutido na literatura (RAO et al., 1985;1990). Contudo, de acordo com BANERJEE e YALKOWSKY (1988) a relação logarítmica apresentada acima muda para uma relação linear em concentrações baixas de cosolventes se $0,1 \le f_c \le 0,2$.

Portanto em frações volumétricas baixas de etanol, a Equação 2.40 poderia ser escrita como :

$$C_i^m = C_i^w + \boldsymbol{s} f_c \; ; \; f_c \langle 0, 2 \rangle$$
 (2.42)

MORRIS et al. (1988) mostraram que σ pode ser correlacionado com os valores do coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) como segue:

$$\mathbf{s} = a \log K_{ow} + \mathbf{b} \tag{2.43}$$

onde a e b são constantes empíricas para um dado cosolvente.

FERNANDES (1998), estudando a cosolvência do etanol em hidrocarbonetos aromáticos puros, encontrou valores de a = 1,02 e b = 1,52 nos sistemas benzeno-etanol-água; tolueno-etanol-água; o-xileno-etanol-água.

As dificuldades na aplicação dos cálculos de particão acima para misturas de gasolinas comerciais incluem um grande número de componentes envolvidos e o problema em se determinar a fração molar de cada componente em infinitas combinações.

Uma aproximação tem sido a estimativa dos coeficientes de partição gasolina-água (K_i^{fw}) que são baseados na percentagem em peso ou concentração no combustível mais do que na fração molar.

A partição de componentes para a água é afetada pela solubilidade de cada composto químico na água pura e pela composição da gasolina. A partição dos componentes do combustível pode ser descrita pela equação descrita a seguir, derivada da lei de Raoult, assumindo γ_i igual a 1 (LEE et al.,1992):

$$K_i^{fw} = \frac{C_i^f}{C_i^w} = \frac{\mathbf{r}_f}{m_f S_i^w}$$
(2.44)

onde K_i^{fw} é o coeficiente de partição combustível-água, C_i^f é a concentração do componente no combustível (mg/L) and C_i^w é a concentração do componente na água (mg/L), ρ_f , m_f e S_i^w são a densidade (g/L), o massa molecular (g/mol) do combustível (gasolina) e a solubilidade aquosa do composto químico puro (mol/L), respectivamente. Aplicando logaritmos de ambos os lados da Eq. 2.44, é evidente que a relação inversa entre log K_i^{fw} e log S_i^w resulta numa inclinação negativa e um intercepto que é dependente do volume molar da fase orgânica (i.e., ρ_f/m_f).

A utilidade da relação definida pela Eq. 2.44 foi demonstrada com sucesso para vários tipos de gasolinas por CLINE et al (1991). Os resultados apresentados por CLINE et al. (op. cit.) revelaram que embora a gasolina seja complexa na composição, seu comportamento de partição foi essencialmente ideal.

Há mais variação nos valores dos coeficientes de partição combustível-água para descrever a partição dos componentes da gasolina do que nos valores medidos para os coeficientes octanol-água (K_{ow}). O K_{ow} é medido usando-se baixas concentrações de soluto e é função da concentração do soluto. As concentrações aquosas dos compostos orgânicos da

gasolina são bastante variáveis dependendo de suas frações molares na gasolina (CLINE, 1991). Finalmente, certos componentes da gasolina podem ser cosolventes ou mudar os coeficientes de atividade na fase solvente.

Combinando-se o modelo log-linear com o modelo linear para baixas concentrações e utilizando coeficientes de partição combustível-água mais do que as concentrações, o efeito cosolvente pode ser expressado como (HEERMANN e POWERS, 1997):

$K_i^{fw} = K_i^{s, fw} - \boldsymbol{s}_i * f_c ;$	$f_c \leq \boldsymbol{b}$	
$\log(K_i^{fw}) = \log(K_i^{s, fw} - \boldsymbol{s}_i * \boldsymbol{b}_i) - \boldsymbol{s}_i(f_c - \boldsymbol{b});$	$f_c > \boldsymbol{b}$	(2.45)

onde $K_i^{s,fw}$ é o coeficiente de partição na ausência de um cosolvente.

2.3.1.2.3 Aproximação pelo Excesso de Energia Livre

A aproximação usada pelo Excesso de Energia Livre - EFE (apud MIHELCIC, 1990) emprega uma equação descrevendo o excesso de energia livre de Gibbs de um sistema de misturas cosolventes para estimar a solubilidade do soluto. Dentre as informações necessárias estão os coeficientes de atividade do soluto, a constante de Henry do soluto em solvente puro e as frações volumétricas de água e soluto (sem solvente). FU e LUTHY(1986a) concluíram que este método produz a previsão mais realística da solubilidade de solutos aromáticos em sistemas de misturas de solventes; contudo, ao contrário da aproximação do UNIFAC, que não requer nenhuma medida experimental, o EFE requer o conhecimento de alguns dados experimentais e incorpora um relação empírica. Estes autores apresentaram, além disso, resultados que mostram que algumas vezes o UNIFAC prevê maior solubilidade do soluto do que a obtida pelo EFE; enquanto que em outras circunstâncias, a estimativa do EFE é maior.

2.3.1.2.4 Modelo ARSOL

As aproximações usadas no modelo ARSOL (Aromatic Solute Solubility in Solvent-Water Mixtures) foram validadas experimentalmente para uso de uma série de solutos aromáticos e sistemas cosolventes (FU e LUTHY,1986a). Estes autores observaram através de ensaios de equilíbrio em lote, que com o aumento da fração volumétrica do solvente houve um aumento semi-logarítmico nas solubilidade de solutos hidrofóbicos, . MIHELCIC (1990) utilizou o modelo ARSOL para prever o efeito do 0%; 0,1% 1% e 4,3% de etanol e MTBE no aumento da solubilidade de 6 compostos aromáticos da gasolina. O autor utilizou também 5% e 10% de etanol na mistura água-etanol buscando os mesmos efeitos. Em níveis menores do que 1% foi previsto pouco aumento da solubilidade dos compostos. Em níveis maiores do que 1% a solubilidade aumentou curvilinearmente com o aumento da porcentagem do cosolvente. No caso do etanol, o uso de 10% na mistura, aumentou a solubilidade dos compostos aromáticos em 100%. De acordo com as previsões do modelo, o MTBE aumentou a solubilidade dos compostos mais do que o etanol. O uso de 4,3% de MTBE provocou um aumento de 10% a mais da solubilidade dos compostos do que os obtidos com o uso de 10% de etanol na mistura.

2.3.1.3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

YAKOWSKY e ROSEMAN (1981, apud FERNANDES,1997) sugeriram que os efeitos cosolventes podem ser aproximados tratando o solvente misturado como uma combinação linear de seus componentes. ARBUCKLE (1983, apud FERNANDES,1997) discutiu as solubilidades de compostos hidrofóbicos de uma maneira geral e apresentou as solubilidades com base nos coeficientes de atividade termodinâmicos.

Trabalhos apresentados na literatura mostram resultados conflitantes, como por exemplo, os descritos a seguir.

FU e LUTHY (1986 a) e GROVES (1988) observaram que na presença de 0,1% de cosolvente a solubilidade aquosa do soluto prevista aumentou em 1%, enquanto 10% de cosolvente aumentou a solubilidade em cerca de 100%.

CLINE et al. (1991) observaram, no entanto, que o efeito da adição de 11% de MTBE à gasolina não causa nenhum efeito cosolvente substancial.

A ATSDR(1994) reforça os resultados obtidos por FU e LUTHY (1986a) e GROVES (1988) e apresenta um relatório de que baixas proporções de MTBE na gasolina (ex. 0,1%) resultam em 1% de aumento nas solubilidades aquosas dos BTEX. Em altas proporções (ex. 10%) duplica os valores de solubilidade aquosa dos BTEX.

FERNANDES (1997), estudando a influência do 1% a 22% de etanol no aumento da solubilidade dos compostos BTX (benzeno, tolueno, xileno) da gasolina, mostrou o efeito da cosolvência mesmo na presença de 1% de etanol. Com 10% de etanol houve um aumento de

40% nas solubilidades dos compostos, sendo que o modelo log-linear apresentou melhores resultados do que o modelo UNIFAC.

BICALHO et al.(1998) observaram, através de ensaios de equilíbrio em lote, o aumento linear da solubilidade de 8 solutos aromáticos da gasolina, com a adição de uma fração volumétrica de etanol na fase aquosa menor que 30% e, um aumento exponencial da solubilidade dos solutos quando se utilizava uma fração volumétrica maior. Os autores trabalharam com porcentagens volumétricas de etanol variando de 10 a 80. O aumento de solubilidade foi mais pronunciado para compostos menos solúveis. Baseados nestes resultados, os autores concluiram que não havia nenhuma mudança significativa na solubilidade dos constituintes da gasolina quando a porcentagem volumétrica de etanol é de 20% na mistura.

Alguns dos trabalhos citados anteriormente não determinam em que condições de temperatura os ensaios foram realizados.

2.3.2 CINÉTICA DA DISSOLUÇÃO

A taxa de dissolução de NAPLs em subsuperfície dependerá das solubilidades e das difusividades dos componentes do NAPL, da sua distribuição física no meio poroso ou fraturado (ex. a área de contato entre NAPL e a água subterrânea), e da taxa de fluxo da água subterrânea através e ao redor dele. Estas relações fundamentais são ilustradas na escala macroscópica e na escala microscópica (Figura 2.10). Na interface entre NAPL e água subterrânea, a concentração na água subterrânea se aproxima da solubilidade efetiva de cada componente. Os compostos químicos dissolvidos são transferidos para a água subterrânea em fluxo por difusão molecular.



FIGURA 2.10 – Representação esquemática do processo de dissolução na escala macroscópica e microscópica (FEENSTRA e GUIGUER, 1996).

É necessário expressar matematicamente a taxa de dissolução de modo a quantificar o processo de dissolução. A taxa de transferência de massa de um NAPL para a fase aquosa é tipicamente expressada como uma função que leva em conta um coeficiente de transferência de massa, uma força motriz e uma área de contato interfacial entre as duas fases de interesse, tal que:

Taxa de transferência		Coeficiente de	Diferença de	Área de	
de massa		transferência de massa	Concentração	Contato	
(M/T)	=	(L/T)	(M/L^3)	(L^2)	

A força motriz para a transferência de massa é a diferença de concentração ao longo da camada de contorno de transferência de massa e é geralmente definida como a diferença entre a solubilidade efetiva do componente e a concentração dissolvida na água que passa pelo NAPL.

Vários modelos têm sido utilizados na área de Engenharia Química para descrever os coeficientes de transferência de massa para a dissolução de uma fase não miscível. Os três modelos mais utilizados são : modelo do filme estagnante, modelo de penetração do filme e modelo de renovação de superfície (FEENSTRA e GUIGUER, 1996).

No modelo do filme estagnante, ao qual muitos autores creditam a WITTMAN (1923, apud CREMASCO, 1998), assume-se que exista uma camada estagnante de espessura δ , adjacente à interface e através da qual se dá o processo de transferência de massa. Nas seções 2.3.2.1 e 2.3.2.3 o modelo de filme estagnante será descrito com mais detalhe, pois

apesar da maioria dos modelos existentes de dissolução de NAPL no meio poroso serem basicamente empíricos, em geral, eles utilizam algumas idéias do modelo do filme estagnante.

O modelo de penetração proposto por HIGBIE (1935, apud FEENSTRA e GUIGUER, 1996) foi a primeira alternativa utilizada em vez do modelo de filme estagnante. HIGBIE (1935, apud FEENSTRA e GUIGUER, 1996) considerou que é pouco razoável assumir que o filme líquido pudesse permanecer estático sem se misturar, pelo menos, com a água que circula em torno dele. O modelo assume, portanto, que existe fluido se movendo da água circulante para a interface onde permanece por um tempo t. A diferença básica entre as teorias do filme e de penetração é que a primeira considera um filme estacionário regido pelo transporte do soluto em regime permanente. Já a segunda admite que esse filme é constituído por bolsões de matéria e o transporte do soluto ocorre em regime transiente.

O modelo de renovação de superfícies foi proposto por DANCKERTS (1951, apud CREMASCO, 1998) e é semelhante ao modelo de penetração. No entanto, ao invés de assumir que todo elemento de fluido tem o mesmo tempo t de contato com a interface, assume-se que existem tempos variáveis de contato.

2.3.2.1 MODELO DA DIFUSÃO DO FILME

As taxas de dissolução F_b de NAPLs retidos como glóbulos no meio poroso (ex. no aqüífero) podem ser descritas similarmente à f^a lei de Fick, como a difusão na interface NAPL/água, através de um filme, de água estagnante, de espessura δ [L] (WEBER, 1972):

$$F_b = \frac{D_{aq}}{\boldsymbol{d}} \Big(\boldsymbol{C}_{w,sat} - \boldsymbol{C}_w \Big) \tag{2.46}$$

onde D_{aq} [L²/T] é o coeficiente de difusão na fase aquosa, C_w e $C_{w,sat}$ [M/L³] denotam as concentrações dos solutos na fase móvel (i.e. aquosa) e na interface respectivamente. Para líquidos orgânicos puros e água, $C_{w,sat}$ é a solubilidade em água (para mistura, veja item 2.3.1.1). Freqüentemente a razão D_{aq}/δ é usada como um coeficiente k de transferência de massa.

Como a espessura do filme é uma função do regime de fluxo, ou seja, torna-se menor quando a taxa de fluxo da fase aquosa aumenta (POWERS, 1992) e não é explicitamente conhecida, k_1 é calculado por relações empíricas que dão uma constante

adimensional, o número de Sherwood. O número de Sherwood (*Sh*), segundo GRATHWOHL (op. cit.), é conhecido de várias aplicações na Engenharia Química e para o meio poroso é :

$$Sh = \frac{k_l d}{D_{aq}} = \frac{d}{d}$$
(2.47)

onde d representa as características de comprimento do meio poroso, como por exemplo, o tamanho do grão.

De acordo com a Eq. 2.47, *Sh* pode ser interpretado como a razão entre o diâmetro do grão e a espessura do filme (*d*). O número de Sherwood depende da velocidade de fluxo, da porosidade e da viscosidade da água. Várias correlações empíricas foram desenvolvidas para cálculo de *Sh*, baseada na correlação de Sherwood (WELTY et al., 1969, apud POWERS, 1992), do tipo $Sh = a + b Re^mSc^n$ (veja Tabela 2.4), em que a, b, m e n são constantes empíricas e *Re* e *Sc* são os números de Reynolds e de Schmidt respectivamente.

O número de Reynolds (*Re*), no meio poroso, é a relação entre o diâmetro do grão, a velocidade de fluxo (v_a) e a viscosidade cinemática da água v_a (Re = d v_a / v_a). Em meio poroso natural *Re* é em muitos casos menor do que 1. O número Schmidt (*Sc*) representa a razão entre a viscosidade cinemática (v_a) da água e o coeficiente de difusão na fase aquosa (*Sc* = v_a/D_{aq}). Na água subterrânea, *Sc* é para muitos compostos orgânicos hidrofóbicos quase uma constante &c = 2600 a 10 °C; $v_a = 1,3 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$; $D_{aq} = \text{ca. } 0,5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) (GRATHWOHL ,op. cit.).

Para se definir a transferência de massa total entre fases, o fluxo de uma espécie ou composto químico deve ser multiplicado pela área A_c [L²] da interface entre NAPL e fase aquosa (POWERS, 1992; Fig.2.11). Consequentemente, a equação 2.46 seria reescrita como:

$$F_b A_c = k_l A_0 A x \left(C_{w,sat} - C_w \right)$$
(2.48)

onde $A_e = A_0 Ax$ e A_0 representa a área interfacial específica $[L^2/L^3]$ que é avaliada para transferência de massa em uma unidade de volume de um meio poroso (ex. 1 m³), A $[L^2]$ é a área perpendicular à direção de fluxo e x é a distância percorrida pelo NAPL.



FIGURA 2.11 – Esquema simplificado da liberação de contaminante na água subterrânea (Q = vazão; A = área perpendicular a direção de fluxo; A_c = área total interfacial entre material contaminado e água subterrânea ("área de contato"); C_{w,sat} = concentração aquosa constante na interface (em equilíbrio de fases), C_w = concentração na fase aquosa móvel; F = taxa de dissolução; k_l = coeficiente de transferência de massa. GRATHWOHL (1998); WEIb (1998).

A área interfacial específica (A₀) para glóbulos esféricos retidos no meio poroso é:



onde θ [-] representa a porcentagem de poros preenchidos pela fase orgânica e r_b [L] o raio efetivo médio do glóbulo. O valor θ pode ser calculado a partir da saturação residual do solo relativa à fase orgânica (NAPL) S⁰ [-] e da porosidade n [-]: ($\theta = S^0$ n). Na realidade, a área da superfície total do NAPL não é completamente acessível para a transferência de massa na água de fluxo e tem que ser reduzida para levar em conta a área interfacial efetiva (Figura 2.12).



FIGURA 2.12 – Esquema simplificado da dissolução de um glóbulo de NAPL (em cinza) pelo modelo de difusão do filme (*a* = raio do grão; r_b: raio do glóbulo retido no poro;
 d = espessura efetiva da camada de água estagnante, isto é, filme). (GRATHWOHL, 1998).

A área interfacial específica (A₀) necessária para o cálculo da taxa de dissolução não é geralmente conhecida no processo de dissolução de NAPL e, além disso, é difícil de se medir. MILLER et al. (1990) empregou então o número de Sherwood modificado $(Sh'=k_1d^2/D_{aq})$ que também quantifica o A₀.

TABELA 2.4 - Correlações empíricas para o cálculo do número de Sherwood.

Dissolução de	Equação Básica	Caract. Compri- mento	Condições Válidas	Referência
Óleo em meio poroso	$Sh = 0.55 + 0.25Pe^{1.5}$	d	0,5 < <i>Pe</i> < 100	PFANNKUCH (1984)
TCE em colunas de areia	Sh = 37,2Re ^{0,656}	d		POWERS et al.(1992)
Esferas de naftaleno	Sh = 36,8Re ^{0,654}			POWERS (1994)
Fluxo laminar em camadas compactadas	$Sh = 1,9Sc^{1/3}Re^{1/2}$			FITZER et. al. (1995)
Tolueno em colunas de areia	$Sh' = 12Re^{0.75} \theta_n^{0.6}Sc^{0.5}$	d	0,0016 <⊕ _n < 0,07 0,0015 < <i>R</i> e < 0,1	MILLER et al. (1990)*
	$Sh' = 1240 Re^{0.75} \theta_{n^{0.60}}$		0,02 <θ _n < 0,03 0,1 < <i>R</i> e < 0,2	PARKER et al.(1990)**
TCE	$Sh' = 150Re^{0.87}\theta_{n^{0.79}}$		0,0016 <⊕ _n < 0,07 0,0015 < <i>R</i> e < 0,1	Modelo 1 (IMHOFF et al. ,1993)
	$Sh' = 186Re^{0.71}\theta_n^{0.87}$		0,0012< <i>Re</i> < 0,021	IMHOFF et al. (1994)

Pe = número Peclet (Pe = Re Sc); $\theta_n =$ fração volumétrica do NAPL residual; Sh' = número Sherwood modificado; d = diâmetro dos grãos de areia média, *Citado por MAYER e MILLER, 1996; **Citado por IMHOFF et al. (1993).

Posteriormente, correlações empíricas similares foram reportadas por MAYER e MILLER (1996) e IMHOFF e MILLER (1996). Nota-se que estas relações foram medidas para meio poroso e NAPL específicos e não são necessariamente válidas para outros sistemas.

2.3.2.2 DISSOLUÇÃO DE MISTURAS COMPLEXAS: DIFUSÃO DE DOIS FILMES

Segundo GRATHWOHL (1998), o modelo de dois filmes estagnantes oferece um meio de descrever a transferência de massa de mistura de contaminantes presentes na fase

residual. O modelo aproxima a interface mistura de contaminantes¹¹-água por introduzir dois filmes adjacentes à interface, em que uma primeira camada representa um filme de água estagnante e uma segunda representa um filme da fase orgânica (mistura de contaminantes)(Figura 2.13).

Na região de contorno entre os dois filmes, os contaminantes orgânicos saem da fase orgânica e entram na fase aquosa. Ao atravessarem os dois filmes adjacentes à interface mistura de contaminantes-água, as concentrações dos compostos químicos da mistura de contaminantes variam da seguinte maneira: inicia lmente as concentrações iniciais ($C_{i,o}$) na fase orgânica são máximas e vão diminuindo à medida que vão penetrando na interface fase orgânica-água ($C_{i,o/w}$). As concentrações na fase aquosa que estão inicilamente nulas vão aumentando à medida que as duas fases (orgânica e água) tendem ao equilíbrio. Quando chegam ao equilíbrio, estas concentrações são determinadas pelo coeficiente de partição fase orgânica-água ($K_{o/w}$) dos respectivos compostos químicos.



FIGURA 2.13 - Vista esquemática do modelo de dois filmes estagnantes. Assume-se que a transferência de massa através de ambos os filmes é controlada pela primeira lei de Fick. Na interface entre ambos os filmes, o equilíbrio é assumido e as concentrações ambos lados em os são controladas pelos coeficientes de partição dos componentes entre a orgânica água. fase е As constantes \mathbf{d}_{o} e \mathbf{d}_{w} referem-se, respectivamente, às espessuras dos filmes na fase orgânica e na fase aquosa; C_{i,o} e C_{i,w} são as

concentrações na fase orgânica e aquosa, respectivamente (GRATHWOHL, 1998).

Para se calcular o fluxo contaminante através de dois filmes, as seguintes considerações são feitas (GRATHWOHL, 1998):

A concentração na água móvel é constante e próxima a zero (isto é, continuamente deslocada): C_{i,w} = 0;



¹¹ Mistura de contaminantes é equivalente à mistura orgânica e à NAPL.

- As condições de regime permanente aplicam-se para o fluxo de contaminante através de ambas as camadas;
- A concentração na interface fase orgânica-água está em equilíbrio (concentração de saturação em água, de acordo com a lei de Raoult): C_{i,w/o} = C_{i,w}

Portanto, os fluxos em cada filme podem ser avaliados seguindo a primeira lei de Fick, que para filme orgânico é:

$$F_{i,o} = \frac{-D_o}{d_o} \Delta C_{i,o} = \frac{-D_o}{d_o} (C_{i,o/w} - C_{i,o})$$
(2.50)

e, analogamente, para filme aquoso:

$$F_{i,w} = \frac{-D_{aq}}{d_{w}} \Delta C_{w} = \frac{-D_{aq}}{d_{w}} (C_{i,w} - C_{i,w/o})$$
(2.51)

sendo que $C_{i,o/w}$ denota a concentração do composto químico i na interface da fase orgânica e $C_{i,w/o}$ denota a concentração do composto químico i na interface da fase aquosa, D_o é o coeficiente de difusão da mistura orgânica. Sob condições de regime permanente, os fluxos em ambos os filmes têm que ser iguais. O fluxo total é encontrado por introdução do coeficiente de partição dos compostos entre as fases orgânica e aquosa ($K_{o/w}$), permitindo a eliminação de concentrações desconhecidas na interface:

$$K_{o/w} = \frac{C_{i,o/w}}{C_{i,w/o}}$$
 (2.52)

Combinando-se a Eq. 2.50 com a 2.52, o fluxo é:

$$F_{i} = F_{i,w} = F_{i,o} = \frac{C_{i,o} - C_{i,w}K_{o/w}}{\frac{d_{w}K_{o/w}}{D_{aq}} + \frac{d_{o}}{D_{o}}}$$
(2.53)

Se ambos os filmes são considerados da mesma espessura, o fluxo irá depender somente da relação $K_{o/w}/D_{aq}$. Como para compostos orgânicos hidrofóbicos $K_{o/w}$ é muito

maior do que 1, o fluxo será controlado pelo filme de água. O fluxo contaminante pode portanto, ser aproximado por :

$$F_{i} = \frac{C_{i,o} - C_{i,w} K_{o/w}}{\frac{\boldsymbol{d}_{w}}{D_{aq}} K_{o/w}}$$
(2.54)

que posteriormente pode, ser reduzido à Eq. 2.55, se a concentração na fase aquosa móvel for próxima a zero:

$$F_i = \frac{D_{aq}}{\boldsymbol{d}_w} \frac{C_{i,o}}{K_{o/w}} = \frac{D_{aq}}{\boldsymbol{d}_w} C_{i,w}$$
(2.55)

A razão D_{aq}/δ_w na Equação 2.55 representa o coeficiente de transferência de massa (k_1) (GRATHWOHL, 1998). De acordo com a Eq. 2.55, o fluxo total depende linearmente da concentração aquosa dos compostos químicos na interface. Uma mudança na velocidade de fluxo ou na temperatura afetará igualmente δ e D_{aq} para todos os compostos químicos envolvidos, resultando em uma mudança simultânea na taxa de dissolução. Se a concentração na interface for elevada pela adição de um surfactante para solubilização dos compostos químicos, os contaminantes com solubilidades baixas em água serão mais afetados.

2.3.2.3 DISSOLUÇÃO DE PLUMAS DE NAPL

Em ambiente de subsuperfície, os contaminantes orgânicos (NAPLs) podem ser encontrados na forma de plumas sobre estratos de menor permeabilidade (que agem como uma barreira de capilaridade impedindo o seu movimento posterior vertical), em fase livre sobrenadante à água subterrânea (no caso de LNAPL) ou podem migrar o bastante e chegar à base do aquífero (em caso de ser mais pesado que a água - DNAPL). O resultado é a formação de uma fase NAPL, isto é, uma pluma contaminante. As taxas de liberação dos contaminantes das plumas de NAPL dependem do tempo de contato entre a fase aquosa e a região contaminada. Devido a relações superfície/volume menos favoráveis, as plumas mostram uma maior resistência à remediação do que a que mostram os glóbulos dispersos retidos em fase residual, no meio poroso. A dissolução de plumas pode ser modelada assumindo-se que a dissolução ocorre devido a difusão (e dispersão transversal) dos constituintes do NAPL de acordo com a segunda lei de Fick. O perfil de concentração que se desenvolve quando a água subterrânea passa pela pluma pode ser calculado usando-se a solução analítica para caso semi-infinito e uma fonte constante (HUNT et al., 1988; JOHNSON e PANKOW, 1992):

$$\frac{C}{C_o} = erfc \left(\frac{z}{2\sqrt{D\frac{x}{v_a}}} \right)$$
(2.56)

sendo que x/v_a representa o tempo de residência da água subterrânea em contato com a pluma e v_a é a velocidade de fluxo da água subterrânea paralela a pluma. Para uma pluma de comprimento L_p , o tempo de contato t_c equivale a L_p/v_a , z denota a distância vertical acima da pluma e D representa a difusão e o coeficiente de dispersão vertical transversal [L²s⁻¹]:

$$D = D_p + \boldsymbol{a}_t \mathbf{v}_a \tag{2.57}$$

onde $\alpha_t e D_p$ denota a dispersividade tranversal [L] e o coeficiente de difusão do poro [L²t⁻¹] do aquífero (na primeira aproximação D_{aq} vezes a porosidade) respectivamente. A massa que se difunde na água subterrânea dentro do tempo de contato t_c é:

$$M = 2C_o n_v \sqrt{\frac{Dt_c}{p}} L_p B_p \qquad (2.58)$$

sendo que C_o representa a concentração de equilíbrio do soluto na interface entre a pluma e a água subterrânea. Em caso de uma pluma composta apenas de um composto químico, C_o representa a solubilidade do composto químico em água. Em caso de uma pluma composta de uma mistura de compostos químicos (no caso da gasolina), C_o representa a concentração aquosa de equilíbrio determinada pela lei de Raoult. A constante B_p [L] representa a largura da seção transversal representativa da pluma. A taxa de dissolução de uma pluma de comprimento L_p [L] pode ser calculada pela seguinte equação:

$$F_{p} = 2C_{o}n\sqrt{\frac{D}{\mathbf{p}t_{c}}L_{p}B_{p}} = 2C_{o}n\sqrt{\frac{D}{\mathbf{p}\frac{L_{p}}{v_{a}}}L_{p}B_{p}} = 2C_{o}n\sqrt{\frac{DL_{p}v_{a}}{\mathbf{p}}}B_{p}$$
(2.59)

De acordo com os dados avaliados por GRATHWOHL (1998), a dispersividade vertical transversal α_t é muito menor do que a dispersividade longitudinal (que aumenta por um mecanismo completamente diferente) e é da mesma ordem de magnitude que o raio de estrangulamento do poro do meio poroso. SCHWILLE (1984, apud GRATHWOHL, 1998) realizou ensaios de grande escala em tanques para determinar a dissolução do percloroeteno de plumas contaminantes em areias. JOHNSON e PANKOW (1992, apud GRATHWOHL,1998) modelaram os dados de Schwille e encontraram um valor para α_t de 0,23 mm. Um valor similar pequeno foi reportado por CHRYSIKOPOULOS et al. (1994, apud GRATHWOHL, 1998) para a dissolução do tricloroetano de plumas contaminantes $(\alpha_t = 0.057 \text{ mm})$. A Figura 2.14 mostra os valores de α_t para a dissolução de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) de alcatrão (LOEYK e GRATHWOHL, 1997). Os valores de α_t diminuem com o tamanho do grão e são cerca de 0,1 mm e 0,4 mm para tamanhos de grãos de 2,2 mm e 1,1 mm, respectivamente. Se (α_t , v_a) é grande comparado ao coeficiente de difusão do poro, a taxa de dissolução permanece diretamente proporcional a velocidade de fluxo (Figura 2.14):

(2.60)



FIGURA 2.14 - Taxas de dissolução normalizadas de PAHs de uma pluma de alcatrão (óleo) em função da velocidade de fluxo comparadas com as taxas de dissolução previstas pelos modelos (Eq. 2.59), para diferentes valores de dispersividade vertical transversal (a_t). Comprimento da pluma = 1 metro. (LOYEK, 1997).

Outros modelos que assumem a difusão de filme (1^a lei de Fick) ou uma camada de água subterrânea de uma dada altura saturada com o soluto, podem ser considerados como alternativas para o modelo de difusão/dispersão semi-infinito, para previsão da cinética de dissolução de plumas. Fazendo-se uso da 1^a lei de Fick, a Eq. 2.59 pode ser reescrita para permitir o cálculo da espessura efetiva do filme como:

$$F_{p} = D n \frac{C_{o}}{\boldsymbol{d}} L_{p} B_{p} \Rightarrow \boldsymbol{d} = \sqrt{D t_{c} \frac{\boldsymbol{p}}{4}}$$
(2.61)

Similarmente, a espessura (Z_s) de uma camada de água que estiver saturada com o soluto pode ser calculada baseada na taxa de dissolução da pluma (Eqs. 2.59 ou 2.60), e na taxa de fluxo da água subterrânea naquela camada ($Q = B_p Z_s v_a n_e$). A "altura de saturação" Z_s é:

$$C = \frac{F_p}{Q} = \frac{2C_o n \sqrt{\frac{DL_p v_a}{p}}B_p}{v_a n_e B_p Z_s}$$

$$\Rightarrow Z_s = \frac{2C_o n \sqrt{\frac{DL_p v_a}{p}}}{C_o v_a n_e} = \frac{n}{n_e} \sqrt{D t_c \frac{4}{p}}$$
(2.62)

Em ambos os casos, δ e Z_s são próximos à raiz quadrada do deslocamento médio quadrático ($z^2 = D t_c$):

$$\boldsymbol{d} = \sqrt{D t_c} \sqrt{\boldsymbol{p}_4}; \ \boldsymbol{Z}_s = \sqrt{D t_c} \sqrt{\frac{4}{\boldsymbol{p}}}$$
(2.63)

Deve-se notar que z^2 e também Z_s dependem da dispersividade vertical transversal, que domina o comportamento de dissolução em velocidades altas de fluxo e/ou valores altos de α_t . Se ($\alpha_t x v_a$) é muito maior do que D_p, z^2 permanece independente da velocidade de fluxo ($z^2 = D t_c = (D_p + \alpha_t v_a) L_p/v_a$; se $\alpha_t v_a >> D_p$ então $z^2 = \alpha_t L_p$) e Z_s depende só de α_t e do comprimento da pluma.

2.3.2.4 MODELOS MULTIFÁSICOS DA DISSOLUÇÃO DO NAPL E RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os estudos mais antigos sobre poluição de água subterrânea por hidrocarbonetos de petróleo reconheceram que quando um NAPL é derramado, ele migra por meio dos espaços vazios, sendo que parte dele é retido dentro dos poros por forças capilares.

As observações de campo e de laboratório de SCHWILLE (1967) e a revisão da teoria de fluxo multifásico de VAM DAM (1967) são trabalhos dominantes, perceptivos e esclarecedores sobre incertezas que chegam nas situações reais de campo as quais na maioria das vezes, não foram resolvidas no final da década de 80 (HUNT e SITAR, 1988).

Contudo, recentes pesquisas enfatizaram a modelagem para descrever o fluxo multifásico de contaminantes orgânicos na subsuperfície com a troca da massa orgânica entre as fases fluidas (ABRIOLA e PINDER, 1985 a,b; CORAPCIOGLU e BAEHR, 1987; SLEEP e SYKES, 1989; BAEHR, 1987; SILKA, 1986; FALTA et al., 1989; DORGARTEN e TSANG, 1990 apud POWERS et al., 1991). Muitos destes modelos utilizam a hipótese de "equilíbrio local" para descrever a extensão da partição entre as fases orgânica (NAPL) e aquosa. Os modelos multifásicos desenvolvidos para a indústria do petróleo também empregam esta hipótese para descrever a transferência de fase de interface (NGHIEM et al., 1981; THOMAS et al., 1984; FLEMING et al., 1981; HELFFERICH, 1981 apud POWERS et al., 1991). A hipótese de "equilíbrio local" admite que se a concentração do contaminante em uma fase é conhecida, sua concentração na outra fase no mesmo local (escala macroscópica) pode ser descrita pelas relações de equilíbrio de partição (ABRIOLA e PINDER, 1985 a, apud POWERS et al., 1991). Por isso, assumi-se que o equilíbrio local será alcançado entre as fases fluidas na escala de laboratório e de campo. Apesar do seu freqüente uso em diversos modelos, a hipótese de equilíbrio local para a partição das interfases NAPL-água ainda tem que ser adequadamente demonstrada como válida e aplicável (ABRIOLA, 1989).

A validade da hipótese de equilíbrio local, para certas condições específicas, foi deduzida de vários estudos experimentais na escala de laboratório de transferência de espécies de NAPLs para a água (VAN DER WAARDEN et al., 1971, FRIED et al., 1979; HUNT et al., 1988 a; DUFFY et al., 1977; ANDERSON et al., 1987; PFANKUCH, 1987 apud POWERS et al., 1991).

VAN DER WAARDEN et al. (1971,1977 apud MILLER et al., 1990) realizou investigações experimentais de transferência de massa da fase NAPL imóvel para uma fase aquosa em movimento na zona não saturada. Os resultados mostraram que o equilíbrio entre a fase orgânica (NAPL) e a fase aquosa foi obtido sob comprimento de escala da ordem de 20 cm para hidrocarbonetos solúveis da gasolina, do querosene e do gás do petróleo. Apesar do excelente trabalho, VAN DER WAARDEN et al. (op. cit.) não consideraram o efeito da fase vapor na transferência de massa e nem a transferência de massa para uma variedade de saturações do NAPL. Além disso, não fizeram uma avaliação quantitativa da transferência de massa de interfase.

Segundo ZILLIOX e MUNTZER (1975); FRIED e ZILLIOX (1978); ZILLIOX et al. (1978); FRIED et al. (1979) (apud MILLER et al., 1990), pesquisadores franceses reportaram em diversos trabalhos, aspectos experimentais e teóricos da dissolução dos hidrocarbonetos imóveis na fase aquosa imóvel. Com base nestes trabalhos, um coeficiente de troca $(E)^{12}$ foi descrito como sendo o fluxo de massa da fase NAPL para a fase aquosa. De acordo com FRIED e ZILLIOX (1978) e ZILLIOX et al. (1978) (apud MILLER et al., 1990), nos ensaios de dissolução de hidrocarbonetos (NAPL) o coeficiente de troca foi considerado ser dependente da velocidade da fase aquosa e do tempo. No entanto, a concentração do soluto na fase aquosa foi só levemente dependente da velocidade da fase aquosa. Esta descoberta foi interpretada como apoio à noção de equilíbrio local entre o NAPL e a fase aquosa. FRIED et al. (1979, apud MILLER et al., 1990) reportaram estudos de dissolução com uma mistura de iso-octano e tolueno e com gás de petróleo e concluiram que o equilíbrio local foi uma hipótese razoável para períodos de contato de 15 minutos ou mais entre a fase NAPL e a fase aquosa . Segundo MILLER et al. (1990), os estudos citados acima não reportam a determinação sistemática e quantitativa dos coeficientes de transferência de massa de interfase como uma função das variáveis do sistema, tais como: velocidade, saturação do NAPL e características do meio.

Segundo POWERS et al. (1991), a maioria destes estudos envolveu limitados tipos de solos e de compostos orgânicos ou, por vezes, condições saturadas. Além disso, os resultados destes e de outros trabalhos citados anteriormente, podem ser questionados, pois eles sugerem que as saturações residuais não foram alcançadas em certos casos e que as concentrações de equilíbrio não foram bem definidas em outras situações envolvendo misturas complexas de compostos orgânicos.

GELLER e HUNT (1989, apud POWERS et al., 1991), em estudos de laboratório, observaram que as concentrações de benzeno e tolueno com fluxo descendente de um grande glóbulo de NAPL estavam significantemente abaixo dos níveis de equilíbrio termodinâmico, observações que parecem refutar a hipótese de equilíbrio local. Esses resultados são também inconclusivos, devido ao fato de que a água que passava através do NAPL residual ter sido diluída antes de ser coletada para análise.

Vários pesquisadores concluíram que quando se trabalha com velocidades altas de fluxo d'água, com solutos hidrofóbicos e com dispersividades altas, as descrições de não equilíbrio dos processos de transferência de massa de interfase são necessárias por causa da baixa taxa de difusão dos solutos dentro de partículas sorventes ou dentro de agregados (ex. MILLER e WEBER, 1986) ou por causa das baixas taxas de difusão de soluto através de regiões contendo água imóvel (ex. VALOCCHI, 1988; GOLTZ e ROBERTS, 1988). Tais condições podem ser fatores limitantes na troca de massa entre NAPL e água subterrânea.

Experimentos unidimensionais em coluna foram realizados posteriormente por vários pesquisadores para estudar a dissolução dos glóbulos de NAPL (MILLER et al., 1990; PARKER et al., 1991; POWERS et al., 1992, BORDEN e KAO, 1992; HATFIELD et al., 1993; GELLER e HUNT, 1993; IMHOFF et al., 1994; POWERS et al., 1994). Com exceção do trabalho de GELLER e HUNT (1993), no qual as condições experimentais foram claramente multidimensionais, assumiu-se o fluxo uniforme da fase aquosa nestes meios porosos, sem se levar em conta o efeito da distribuição não uniforme dos glóbulos de NAPL no fluxo da fase aquosa (IMHOFF e MILLER, 1996).

Segundo POWERS (1992), os experimentos de dissolução de NAPL foram feitos para assegurar a validade da hipótese de equilíbrio local, para fornecer dados para o desenvolvimento de um modelo fenomenológico e para quantificar as taxas de dissolução em regime permanente em meio homogêneo. Os dados indicam que a hipótese de equilíbrio local não é válida em escala de coluna sob velocidades altas da fase aquosa e que as taxas de dissolução são uma função das características do meio poroso. Observou-se que as taxas limitadas de transferência de massa foram mais significantes para areias grossas sob condições de regime permanente. A molhabilidade não pareceu afetar as taxas de transferência de massa para uma variedade muito limitada das condições examinadas.

Muitos destes estudos experimentais (ex. MILLER et al., 1990; PARKER et al., 1990; POWERS et al., 1994a; GELLER e HUNT, 1993; IMHOFF et al., 1994; apud

MAYER e MILLER, 1996) resultaram na formulação das correlações de transferência de massa (visto no item 2.3.2.1). Algumas destas correlações foram comparadas em termos de dinâmica de dissolução do NAPL prevista em sistemas unidimensionais (POWERS et al., 1994 a, apud MAYER e MILLER, 1996). Foi observado que cada correlação de taxa de dissolução previa um valor diferente e mais baixo do que o previsto com um modelo de equilíbrio local. A diferença foi mais significante quando a massa de NAPL restante era pequena. O que não se sabe realmente é se as variações entre as correlações são significantes ou se as correlações prevêem o comportamento de não equilíbrio em situações onde o NAPL é dissolvido em sistemas heterogêneos e multidimensionais.

Quando se simula o fluxo e o transporte da fase aquosa-NAPL, é importante considerar os mecanismos de transferência de massa simultâneos, as propriedades heterogêneas do meio poroso e a distribuição do NAPL. A heterogeneidade do meio poroso e a distribuição heterogênea do NAPL produzem uma resposta parcial para a evidência aparentemente conflitante que mostra uma obtenção rápida do equilíbrio em experimentos de laboratório, porém, poucas observações de equilíbrio de fases foram observadas nos estudos de campo (MAYER e MILLER, 1996). É claro que os processos físicos e químicos tais como dispersão ou transformação de espécies poderiam ser também consideradas como explicações potenciais para os estudos de campo.

Os estudos de modelagem matemática poderiam ser um meio para se avaliar os mecanismos responsáveis pelas condições de não equilíbrio observadas no campo. No entanto, poucos estudos de modelagem matemática das interações de fase aquosa-NAPL consideraram os mecanismos de transferência de massa; igualmente, poucos consideraram a transferência de massa na presença de heterogeneidade. Segundo MAYER e MILLER (1996), são necessários estudos adicionais para se chegar a uma completa compreensão dos processos de dissolução do NAPL.

2.4 ANÁLISE DE RISCO – TAXA DE DISSOLUÇÃO

A proposta deste item é descrever brevemente o comprimento das zonas de transferência de massa que pode ser utilizado para a análise de risco. Neste item, o transporte de compostos orgânicos voláteis através da franja de capilaridade (em ambas as direções) é tratado de modo análogo à dissolução de plumas.

2.4.1 COMPRIMENTO DAS ZONAS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA : FLUXO MÁXIMO E CONCENTRAÇÃO MÁXIMA

Tanto as concentrações do contaminante abaixo de uma fonte quanto os fluxos totais do contaminante (emissão) da fonte são importantes para análise de risco. Geralmente dois cenários diferentes de liberação de contaminante em subsuperfície podem ser distinguidos: a desorção de compostos orgânicos sorbidos nos domínios intrapartícula do meio poroso (aqüífero) ou nos agregados dos solos, limitada pela difusão e, a dissolução de contaminantes da fase residual (glóbulos). Os dois cenários diferem-se substancialmente em suas características de liberação do contaminante e nas taxas de transferência de massa envolvidas. Em ambos os casos, a taxa de transferência de massa é limitada pela difusão aquosa e esta determina as concentrações do contaminante na água subterrânea. Os contaminantes acumulam-se na água subterrânea que percola a zona contaminada e se a zona contaminada é larga o bastante, as condições de equilíbrio são estabelecidas depois de uma certa distância. No caso da dissolução, a concentração em equilíbrio corresponde ao limite da solubilidade, enquanto que, no caso da desorção, ela é determinada de acordo com o coeficiente de distribuição (K_d). Sob condições de equilíbrio, a concentração máxima possível na água subterrânea é alcançada, permitindo o simples cálculo da taxa de liberação (emissão) do contaminante total correspondente. Sob condições de não equilíbrio, a liberação do contaminante ocorre em gradientes de concentração máximos. O comprimento da distância de fluxo até que as condições de equilíbrio sejam alcançadas depende dos processos envolvidos (desorção e dissolução).

A Fig. 2.11, apresentada no item anterior, mostra um esquema simplificado da transferência de massa na água subterrânea. A concentração abaixo de uma zona contaminada pode ser calculada a partir da taxa de dissolução total da fonte F [M/t] e a vazão de água Q_{GW} $[L^3/t]$:

$C_{\text{curr}} = \frac{F}{F}$	(2.64)
$\mathcal{Q}_{GW} = \mathcal{Q}_{GW}$	(2.01)

onde Q é dado pela velocidade média de fluxo v_a [L/t], a porosidade efetiva e a área A [L²] perpendicular à direção de fluxo:

$$Q_{GW} = \mathbf{v}_a n_e A \tag{2.65}$$

O fluxo total de contaminantes (F) depende do coeficiente de transferência de massa k_1 [L/t], da área interfacial total (A_c) avaliável para transferência de massa na zona contaminada e do gradiente de concentração (Eq. 2.48).

O aumento relativo da concentração na zona contaminada é dado pela Equação 2.66 (válida para altas concentrações):

$\left \frac{C_w}{C_{w,sat}} = 1 - \exp\left(\frac{-k_l A_0 x}{v_a n_e}\right) = 1 - \exp\left(\frac{-k_l A_c}{Q}\right)$	(2.66)
---	--------

Devido ao acúmulo do contaminante, o gradiente de concentração diminui com o aumento da distância percorrida (*x*) na zona contaminada até que o equilíbrio ($C_w = C_{w,sat}$) seja alcançado. Desconsiderando inicialmente a mudança no gradiente de concentração na Eq. 2.48, o fluxo total passa a ser proporcional à distância percorrida na zona contaminada (área interfacial A_c aumenta linearmente com *x*) (GRATHWOHL, 1998).

O aumento em F durante o fluxo através da zona contaminada também resulta em um aumento proporcional em C (Fig. 2.15):

	$-\frac{k_l A_0 A x}{k_l A_0 A x}$	$k_l A_0 x$	(2.67)
$C_{w,sat}$	$v_a n_e A$	$v_a n_e$	(2.07)



FIGURA 2.15 – Aumento de C_w/C_{w,sat} na zona contaminada. Inicialmente a taxa de dissolução do contaminante ocorre com o fluxo máximo. Depois de uma certa distância, o gradiente de concentração se nivela e as condições de equilíbrio (concentração máxima) são alcançadas. A constante X_{sat} representa o comprimento da zona de transferência de massa.

Para $C_w/C_{w,sat} = 1$ na Eq. 2.67, uma distância característica pode ser definida: X_{sat} , a "distância de saturação" ou o "comprimento da zona de transferência de massa":

$$X_{sat} = \frac{v_a n_e}{k_l A_0} \tag{2.68}$$

Em $x = X_{sat}$ a concentração do contaminante na água subterrânea chega a 63,2% da concentração de equilíbrio (C_w/C_{w,sat}= 0,632). Como mostrado na Figura 2.14, as Equações 2.66 e 2.67 juntam-se em distâncias menores do que X_{sat} , onde a taxa de dissolução do contaminante ocorre em um fluxo máximo (F_{máx}). Em distâncias maiores ($x \gg X_{sat}$) a concentração máxima do contaminante (C_{w,sat}) é alcançada na água subterrânea. Este conceito de comprimento de saturação é também usado para descrição de outros processos de dissolução. O valor de X_{sat} é independente de C_{w,sat} (Eq. 2.68), mas varia significantemente de acordo com k_1 e A₀. A definição de k_1 e A₀ depende dos processos governantes (dissolução ou desorção). Para a dissolução, k_1 pode ser calculado por relações empíricas do número de Sherwood e A₀ é dado pela saturação NAPL do espaço vazio e pelo tamanho dos glóbulos de NAPL (item 2.3.2). Embora existam desvios significantes nas relações publicadas, em todos os casos X_{sat} é menor do que 1 metro e, para velocidades de fluxo abaixo de 1 m/d igualmente, menor do que 10 cm (GRATHWOHL, 1998). Em ensaios de laboratório de cinética de dissolução observou-se que X_{sat} variou de 1 cm a 2 cm (IMHOFF et al., 1996), era menor do que 14 cm (POWERS et al., 1994), e menor do que 10 cm (GELLER e HUNT, 1993). Em sedimentos heterogêneos, nos quais a distribuição do NAPL residual é altamente variável, o comprimento da zona de transferência de massa pode ser maior do que em experimentos unidimensionais de coluna devido à dissolução de *"finger"* (MAYER e MILLER, 1996; IMHOFF e MILLER, 1996; IMHOFF et al., 1996). Segundo GRAHTWOHL (1997) k_1 e A₀ podem ser definidos a partir da Tabela 2.5, dependendo do processo de dissolução e da partição do contaminante.

TABELA 2.5 – Definições de k, de A₀ para diferentes tipos de partição do contaminante (como glóbulos ou plumas) (WEIb, 1998).

Processo	k_1 ou k	δ	A_0
Dissolução de glóbulos da fase residual	D_{aq}/δ	$\approx r_{\rm b} \approx a/2$	$3\theta/r_b$
Dissolução da superfície no contato com a fase (filme)	D_{aq}/δ	<< a	(1-n) 3/a
Desorção de agregados esféricos	D_e/δ	$\approx a/2$	(1-n) 3/a

Em alguns casos, o NAPL pode umedecer as superfícies dos grãos. A₀ é então dado pela área de superfície dos grãos umedecidos pelo óleo (que pode ser muito maior do que A₀ para glóbulos da fase residual). Visto que neste caso, as distâncias de difusão características são provavelmente muito pequenas ($\delta \ll$ raio do grão), espera-se cinéticas rápidas de dissolução resultando em pequeno X_{sat} .

A conclusão mais importante para análise de risco é que em áreas que são contaminadas por NAPL residual (glóbulos retidos no meio poroso), o equilíbrio é alcançado depois de uma pequena distância e a concentração do contaminante no "contato" com a água subterrânea é dado pela solubilidade aquosa dos compostos orgânicos da mistura de acordo com a lei de Raoult. A concentração média do contaminante abaixo da fonte de

contaminação, em uma certa profundidade, é simplesmente dada pela taxa de diluição, ou seja, pela relação entre a espessura da zona contaminada (Z_0) e a espessura do aqüífero (h):

$$C_A = C_{w,sat} \frac{z_0}{h} \tag{2.69}$$

Visto que a desorção tem sido tratada como um processo transiente (2^a lei de Fick), a definição do comprimento da zona de transferência de massa é mais complicada do que no caso de dissolução (X_{sat} torna-se uma função do tempo). Durante a desorção, a frente de concentração move-se dentro da partícula (ou em geral, dentro da matriz porosa) que resulta em um decréscimo no gradiente de concentração (devido ao aumento da distância de difusão " δ "). O fluxo difusivo durante a desorção (F_{Des}) pode ser calculado para períodos curtos (até cerca de 50% da desorção) usando a relação de "raiz quadrada do tempo" que é baseada na razão superfície/volume de partículas porosas e na proporção de sólidos no meio poroso (1-n). A área de superfície específica (A_0), através da qual a difusão ocorre, é apresentada na Tabela 2.5 para agregados esféricos, sendo 2/a (1-n) para agregados cilíndricos e 2/b (1-n) para superfícies planas onde a e b são os raios da esfera e do cilindro e b a espessura do plano. O fluxo difusivo por unidade de volume (taxa de dissolução)(F_{Des} [M/Lt] para pequena duração é :

$$F_{Des} = C_{w,sat} \sqrt{\frac{D_e \boldsymbol{a}}{t\boldsymbol{p}}} A_0 = C_{w,sat} k A_0 \qquad (2.70)$$

Sendo que k denota, nesta equação, um coeficiente de transferência de massa análogo ao modelo de difusão de filme descrevendo a cinética de dissolução. No caso da desorção transiente, k é uma função do tempo.

O fluxo difusivo F_{Des} sob regime quase permanente também pode ser calculado pela 1^a lei de Fick:

$$F_{Des} = C_{w,sat} \frac{D_e}{d} A_0 = C_{w,sat} k A_0$$
(2.71)

Para agregados esféricos (Tabela 2.5) e usando $\delta = a/2$, o fluxo difusivo F_{Des} é:

$$F_{Des} = \frac{D_e 2}{a} C_{w,sat} (1-n) \frac{3}{a} = \frac{6D_e}{a^2} C_{w,sat} (1-n)$$
(2.72)

De acordo com o tratamento do regime quase permanente, o comprimento da zona de transferência de massa depende só do tamanho do grão (ex. $a = 2\delta$) e do coeficiente de difusão efetivo da partícula esférica (De $\approx D_{aq}\epsilon^2$):

$$X_{sat} = \frac{v_a n_e a^2}{6D_e (1-n)}$$
(2.73)

Considerando, além disso, que a velocidade de fluxo de água subterrânea v_a é proporcional à raiz quadrada do tamanho do grão, valores maiores para X_{sat} (> 100 m) são esperados para materiais altamente permeáveis e de granulometria grossa (cascalho). Distâncias grandes de difusão (δ ou equivalente ao raio *a*) são possíveis em camadas de baixa permeabilidade (argila e silte) tanto quanto em rochas fraturadas e isto resulta em zonas de transferências de massa amplas mesmo para D_e relativamente alto (i.e. em porosidade alta).

Quando a desorção ocorre, a distância efetiva de difusão (i.e. δ) aumenta (com a raiz quadrada do tempo para períodos curtos) e k (Eq. 2.70) diminue com o tempo, por issso, X_{sat} também fica dependente do tempo. Combinando 2.68 e 2.70, obtém-se:

$$X_{sat} = \frac{\mathbf{v}_a n_e}{\sqrt{\frac{D_e \mathbf{a}}{t \mathbf{p}}} A_o} = \frac{\mathbf{v}_a n_e \sqrt{t \mathbf{p}}}{\sqrt{D_e \mathbf{a}} A_0}$$
(2.74)

Se uma geometria esférica dos grãos é assumida, a Eq. 2.74 é simplificada para:

$$X_{sat} = \frac{\mathbf{v}_a n_e}{3\sqrt{\frac{D_e \mathbf{a}}{t\mathbf{p} a^2}}} = \frac{\mathbf{v}_a n_e \ a\sqrt{t\mathbf{p}}}{3\sqrt{D_e \mathbf{a}}}$$
(2.75)

2.5 BIODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

As ações de prevenção, recuperação e manutenção dos ecossistemas devem priorizar as tecnologias que conduzam à purificação de áreas poluídas, com base na remoção da matéria orgânica facilmente degradável ou, pela eliminação de um poluente químico específico de difícil degradação.

As possíveis soluções para os contaminantes lançados no meio ambiente podem abrigar diferentes processos biológicos que têm como objetivo a biodegradação de compostos poluentes em compostos mais simples, em outras palavras, a mineralização completa de moléculas orgânicas. Alguns processos podem gerar posteriormente, produtos finais de valor energético, como é o caso do metano, ou de valor para a indústria de química fina, como é o caso do catecol, originado a partir da transformação biológica de fenóis (GRIFFITHS, 1992).

A biodegradação ou biotransformação é o resultado da transformação enzimacatalisada de um contaminante. As biotransformações são realizadas principalmente por micróbios. Desta forma, a taxa de biotransformação é uma função da massa microbiana no ambiente aquoso estudado. As populações de bactérias presentes no solo geralmente são de multi-espécies e é raro um contaminante ser tóxico a todos os micróbios. Também é usual uma adaptação rápida da comunidade de bactéria nativa em relação ao contaminante. Devido a isto, todos os contaminantes orgânicos são eventualmente biotransformados ou biodegradados em certas proporções. No entanto, esta relação não é previsível em um ambiente natural onde a biomassa é relativamente grande e a concentração de contaminante é baixa. A taxa de degradação segue uma pseudo reação de primeira-ordem.

Um grande número de microorganismos que normalmente se servem de diversas fontes de carbono podem também se servir dos hidrocarbonetos para o desenvolvimento de seus processos vitais. Do grande número de microorganismos conhecidos, apenas pouco mais de cem são citados na literatura como sendo capazes de utilizar hidrocarbonetos em seu metabolismo. A maioria é constituída por bactérias havendo também actinomicetos, fungos e leveduras. As algas e protozoários têm importância na formação do petróleo, mas não são citados como utilizadores de hidrocarbonetos (BORZANI et al., 1975). A capacidade de utilização de hidrocarbonetos pelos microorganismos dependem de diversos fatores entre os quais citam-se : a estrutura do hidrocarboneto (tamanho da cadeia de átomos de carbono, insaturações, ramificações, etc.); a presença de enzimas específicas; o efeito tóxico sobre as células e os produtos tóxicos de metabolismo (DOURADO, 1998).

Segundo BORZANI et al. (1975), dos diversos grupos de microorganismos citados na literatura, três se destacam com maior importância por serem os mais estudados e pela sua atividade nos processos naturais:

- Pseudomonas: é um gênero que conta com um grande número de espécies, desenvolvendo-se no ar, no solo, em águas doces e salgadas. A literatura cita meia dezena de espécies como utilizadores de hidrocarbonetos: *P.auruginoasa, P. oleovorans, P. boropolis, P. fluorescens e P. putida.*, podendo atuar sobre o querosene, o petróleo, a gasolina, o metano, o hexano, o pentano, o naftaleno e a parafina.
- Desulfovibrio: Anaeróbicos obrigatórios, reduzem sulfatos a sulfetos e são encontrados no sol, em água doce ou salgadas e nos lodos dos oceanos. Representantes importantes são o Desulfovibrio desulfuricans e o D. aestuaii. Utilizam decano, hidrocarbonetos pesados e petróleo.
- Actinomicetos: Com esse nome, agrupam-se diversas espécies dos gêneros Nocardia, Actinomyces e Mycobacterium que são capazes de utilizar a maioria dos hidrocarbonetos, petróleo, parafina e borracha.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 INTRODUÇÃO

Três tarefas experimentais foram efetuadas para assegurar a influência da taxa de transferência de massa NAPL-água. Estas tarefas foram projetadas para testar as seguintes hipóteses desenvolvidas a partir da literatura anteriormente revista: a) o pressuposto de equilíbrio local entre fase orgânica (gasolina) e fase aquosa; b) a distribuição do NAPL residual em subsuperfície é um parâmetro crucial impactando os processos de transferência de massa; c) o pressuposto de que o fluxo de massa na fase gasosa é proporcional ao seu gradiente de concentração. Na primeira tarefa foram realizados ensaios de equilíbrio em lote para medir as concentrações em equilíbrio de fases envolvendo gasolina e água e gasolina, etanol e água. Na segunda tarefa , ensaios unidimensionais em colunas foram realizados para medir as taxas de dissolução dos compostos da gasolina retida¹³ em solos arenosos em variadas proporções de etanol na gasolina. Estes ensaios foram realizados para verificar as mudanças nas taxas de dissolução quando a gasolina é dissolvida em água. A terceira tarefa envolveu a realização de ensaios unidimensionais em colunas não saturadas, para a medida e a quantificação das concentrações gasosas dos compostos da gasolina na zona não saturada do meio poroso.

Os resultados obtidos nos últimos ensaios foram utilizados para calibrar um modelo numérico (R-UNSAT) e avaliar a partição dos compostos da gasolina entre a zona não saturada, a fase gasosa (atmosfera) e a fase imiscível presente no meio poroso.

O meio poroso arenoso foi escolhido como representativo de um dos principais aqüíferos do Brasil, sendo utilizado como fonte de abastecimento de água potável e industrial.

¹³ Equivalente à saturação residual por gasolina

3.2 DESCRIÇÃO DO LOCAL

Todos os ensaios de laboratório que constam desta pesquisa foram realizados em amostras deformadas e indeformadas coletadas na cidade de Cravinhos, Estado de São Paulo (Figura 3.1) em dois pontos previamente selecionados e estudados por LEITE (1995) e LEITE et al. (1997). O solo residual ensaiado é originado dos arenitos da Formação Botucatu.

Das quatro formações geológicas encontradas no Estado de São Paulo: Bauru, Botucatu, Pirambóia e Serra Geral, constituem aqüíferos de água subterrânea.

O aqüífero mais importante da região, fornecendo cerca de 70% de água subterrânea consumida na região, é o arenito da Formação Botucatu. Os afloramentos do arenito Botucatu, dentro da Bacia Sedimentar do Paraná, cobrem uma área de 1,67 x 10^4 km² ao longo de 400 km. A área total aflorante e de superfície do aqüífero na Região Administrativa de Ribeirão Preto, no Estado de São Paulo, é da ordem de 1,50 x 10^2 km².

Os arenitos da Formação Botucatu foram depositados em ambiente desértico durante o período jurássico superior. Caracterizam-se por sua granulação fina (partículas com diâmetro entre 0,125 e 0,250 mm), por conterem poucos finos (< 10%), pela boa seleção dos grãos e pela estratificação cruzada. A granulometria dos sedimentos é formada por partículas bem arredondadas em decorrência da origem eólica.

A camada arenosa mergulha na direção oeste subjacente aos basaltos e estende-se além dos limites do Estado de São Paulo. Estes sedimentos assentaram-se sobre a Formação Pirambóia cuja parte superior é composta principalmente por areia com presença maior de finos e de Entes argilosas (Figura 3.1). A espessura do Botucatu é estimada entre 60 m a leste e mais de 100 m a oeste, com o possível acréscimo de até 200 m superiores do Pirambóia, na região de S. Paulo. Ambas as formações parecem bastante ligadas hidrogeologicamente e, portanto, são tratadas como um aqüífero único (DAEE, 1975).

De segunda importância do ponto de vista do potencial de explotação, aparecem os aqüíferos de Basaltos Serra Geral. A espessura deste aqüífero cresce das bordas para a parte central da Bacia onde ultrapassa 600m, mas os lençóis de água se encontram nas partes superiores, entre derrames e em lentes de areia intertrapeanas.



FIGURA 3.1 - Mapa de localização da área de estudo contendo informações geológicas locais. Modificado de DAEE (1975).

O valor médio da permeabilidade do arenito Botucatu é da ordem de 3,5 m/dia. Os valores de transmissividade enquadram-se entre 200 e 540 m²/dia sendo que nos locais onde se junta ao arenito Pirambóia a transmissividade aumenta proporcionalmente. O coeficiente de armazenamento do aqüífero freático (coincide com a porosidade efetiva) é de 25%, enquanto que no caso de confinamento obtém-se valores do coeficiente de armazenamento entre 10^{-3} e 10^{-5} , conforme o grau de confinamento. A vazão específica média é cerca de 4,5m³/hora por um metro de rebaixamento (DAEE, 1975).

Segundo dados do DAEE (1975), o índice de precipitação média da região é da ordem de 1350 mm/ano. O período chuvoso está compreendido entre outubro e março, com temperaturas médias que variam entre 22 a 26°C e umidade relativa do ar variando entre 50 a 80%. No período seco, de abril a setembro, as temperaturas médias permanecem em torno de 13 a 16°C com umidade relativa variando de 20 a 60%.

A escolha do local para a coleta de amostra é sustentada por diversas razões, dentre as quais podemos citar : a) alguns trabalhos anteriores sobre transporte e retenção de contaminantes inorgânicos no solo foram realizados na área (LEITE,1995; LEITE et al., 1997); b) proximidade com o gasoduto da PETROBRÁS; c) representatividade espacial.

A coleta de amostras deformadas foi feita a 2 metros de profundidade. Foram retirados cerca de 80 kg de material que foram cuidadosamente armazenados em sacos plásticos e preparados para posterior transporte, via aérea, para a Alemanha, onde os ensaios foram realizados. A coleta de amostras indeformadas de solo foi realizada 1 ano depois em corpos de prova cilíndricos, em PVC, com dimensões de aproximadamente 12,5 x 9,8 cm. Foram retirados 5 corpos de prova que foram então cuidadosamente encaixotados e enviados para a Alemanha.

Todos os ensaios foram realizados no Departamento de Geologia da Universidade de Tübingen, Alemanha, sob coordenação do Prof. Peter Grathwohl. Este Departamento é reconhecido mundialmente por apresentar um excelente laboratório de hidrogeoquímica, sendo equipado para se trabalhar tanto com contaminantes orgânicos como inorgânicos.

3.3 ENSAIOS PRELIMINARES

3.3.1 CARACTERIZAÇÃO DA GASOLINA

Antes do início dos ensaios propriamente ditos, se fez necessária uma comparação do conteúdo da gasolina utilizada na Alemanha com o da utilizada no Brasil. Para isso, selecionou-se 4 tipos de gasolina da Firma ARAL (Aromatik Aliphatik) e escolheu-se a que mais se aproximava aos padrões utilizados no Brasil, através de dados fornecidos pela PETROBRÁS em 20 distribuidoras.

Como pode ser visto na Tabela 3.1 e na Figura 3.2, apesar dos hidrocarbonetos aromáticos representarem somente 26,9% da composição total da gasolina normal da Alemanha, são eles que apresentam maior solubilidade em água. Por isso, foi o grupo que foi utilizado para a comparação com a gasolina nacional tipo A. Nota-se, principalmente, que a porcentagem em peso dos xilenos totais e dos hidrocarbonetos com 10 carbonos em sua estrutura (C-10) são bem similares em ambas as gasolinas. O benzeno, por exemplo, cuja percentagem é de apenas 2,2%, tem concentração aquosa na saturação de 50,1 mg/L. Esta concentração máxima é aproximadamente 5000 vezes maior do que o limite estabelecido pela EPA que é de 10 µg/L.

Sendo assim, os hidrocarbonetos aromáticos (benzeno; tolueno; etilbenzeno; xilenos; propilbenzeno; isopropilbenzeno; 1,3,5 trimetilbenzeno; 1,2,4 trimetilbenzeno; 1,2,3 trimetilbenzeno; indano e naftaleno) e alcenos (penteno e hexeno) foram selecionados para este estudo por serem os compostos que apresentam maior solubilidade aquosa e pressão de vapor e os mais comuns encontrados em água subterrâneas contaminadas por derramamento de gasolina.

Hidrocarbonetos	Número	Peso	Solubillidade	Composição da Gasolina				
	de	Molecular	Aquosa					
	Carbonos		-					
			(25°C)	Normal	Super	Super Plus	Super	Gasol. A
		[g/mol]	[mg/l]	Alemanha	Alemanha	Alemanha	verbleit	Brasil
		-						
				[Peso %]	[Peso %]	[Peso %]	[Peso %]	[Peso %]
Alcano								
Propano	3	44,09	62,4	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	1,0
i-Butano / n-	4	58,14	61,4	4,2	4,7	4,8	3	14,1
Butano								
i-Pentano / n-	5	72,15	39	2,8	12	18,3	22,5	17,5
Pentano								
i-Hexano / n-	6	86,17	9,5	11,3	12,8	11,2	10,9	3,0
Hexano								
i-Heptano / n-	7	100,2	2,9	2,2	5,8	5,2	4,2	8,7
Heptano								
i-Octano / n-	8	114,23	0,66	35,8	15,8	2,1	1,7	1,2
Octano								
Nonano	9	128,25	0,22	1,2	1	0,7	0,9	3,1
Decano	10	142,28	0,052	0,1	0,1	-	0,1	1,0
Soma de				57,6	52,2	42,3	43,3	49,6
Alcanos				-	-			-
Alcenos								
Buteno	4	56,1	222	2,5	0,4	0,1	0,9	0
Penteno	5	70,13	148	3,1	0,1	0,2	1,9	0,3
Hexeno	6	84,17	50	4,8	0,3	0,1	0,6	0,3
Hepteno	7	98,19	14,1	1,2	0,2	0,3	0,3	2,0
Octeno	8	112,22	2,7	1	< 0,1	0,2	0,1	1,3
Noneno	9	126,24	0,63	2	0,7	0,4	0,1	0,2
Deceno	10	140,19	0,1	1	0,7	0,2	0,1	0,2
Soma de				15.6	2.5	1.5	4	4.3
Alcenos					_/-	-1-	-	.,-
Aromáticos								
Benzeno	6	78,11	1780	2,2	2,8	2,6	3	1,0
Tolueno	7	92,10	534,8	4,4	15,1	7,9	8,3	3,0
o-, m-, p-Xileno	8	106,17	Ca. 157	5,1	13,3	11,1	10,9	5,7
Etilbenzeno	8	106,20	161,2	1,8	1,5	3,1	2,2	-
C9-Aromáticos	9	120,19	Ca. 55	10,2	8,5	18,3	20,5	5,6
C10-Aromáticos	10	134,21	Ca. 10	3,1	0,2	5	0,8	3,0
Naftaleno	10	128,16	111,1	< 0,1	< 0,1	0,2	0,4	
Soma de				26,9	41.5	48.2	46,1	18,3
Aromáticos						,-		, -
Etanol	2	46,10	c.m.	0	0	0	0	21,0
Metanol	1	32,00	c.m.	0	0	0	0	2,4
MTBE	5	88,15	48000	0	< 0.3	< 0.3	< 0.3	0.1
c.m.= comple	tamente n	niscível		-	,.			•/.

TABELA 3.1 - Comparação da composição das gasolinas utilizadas na Alemanha (Fonte : Firma ARAL, 1997) com a gasolina utilizada no Brasil (Fonte: PETROBRÁS, 1997).



FIGURA 3.2 - Comparação entre a composição das gasolinas : a) gasolina normal utilizada na Alemanha (Firma ARAL) e b) gasolina A utilizada no Brasil.

É importante ressaltar que a utilização da gasolina da Alemanha em nada compromete o resultado das análises, já que o mais importante na discussão dos resultados é saber a porcentagem inicial de cada composto na gasolina.

Para iniciar então os ensaios de laboratório, coletou-se 10 litros de gasolina normal, da firma ARAL e armazenou-se em laboratório em recipiente apropriado.

A partir de análise cromatográfica da gasolina foi possível estabelecer realmente a porcentagem dos compostos estudados e a partir disso calculou-se a concentração aquosa que poderia ser encontrada em equilíbrio de fases (máxima). Os cálculos foram feitos utilizando-se a equação de Raoult descrita no capítulo 2.3.1.1 (Equação 2.39) e os respectivos resultados são apresentados no capítulo 4.

A tabela 3.2 lista os 14 compostos da gasolina utilizados e os cosolventes etanol e MTBE e suas propriedades físico-químicas a 25 °C.

Composto	Fórmula	Densidade	Massa 1,2	Solubilidade	Ponto de	Pressão ³ de	Log K _{ow}
	Molecular	[g/ml]	Molecular [g/mol]	aquosa (25ºC) ^{1,2} [mg/l]	Ebulição (ºC)	vapor a 25ºC [kPa]	(25°C) ^{1,2}
Benzeno	C ₆ H ₆	0,874	78,11	1780,0	80,1{3}	12,70	2,13
Tolueno	C_7H_8	0,865	92,10	534,8	111,6 ^{3}	3,79	2,69
Etilbenzeno	C ₈ H ₁₀	0,867	106,17	161,2	136,2{3}	1,27	3,15
p-Xileno	C_8H_{10}	0,866	106,17	156,0	138,0{3}	1,18	3,18
o-Xileno	C_8H_{10}	0,870	106,17	170,5	144,4{3}	0,88	3,12
Propilbenzeno	C ₉ H ₁₂	0,862	120,20	55,0	159,143	0,30	3,63
lsopropil- benzeno	C ₉ H ₁₂	0,864	120,20	65,3	152,7	0,32	3,66
1,2,4 Trimetil- benzeno	C ₉ H ₁₂	0,889	120,19	59,0	169,4{3}	0,27	3,65
1,2,3 Trimetil- benzeno	C ₉ H ₁₂	0,894	120,19	75,2	176,0	0,14	3,41
1,3,5 Trimetil- benzeno	C ₉ H ₁₂	0,864	120,19	48,2	164,7 ^{3}	0,33	3,42
Indano	C ₉ H ₁₂	0,996	118,18	109,1	178,0		2,92
Naftaleno	$C_{10}H_8$	1,150	128,16	111,1	217,943	0,019	3,36
n-Hexeno	C_6H_{12}	0,670	84,16	50,0	63,4{5}	25,00	3,39
n-Penteno	C_5H_{10}	0,626	70,13	85,9	30,0{4,5}	85,26	
Etanol	C ₂ H ₅ OH	0,780	46,10	c.m.	78,5{3}	7,90	-0,32
MTBE	CH ₃ OC(CH ₃)	0,776	88,15	23.200 a 54.400 ⁽⁶⁾	55,0	32,7 a 33,5 ⁽⁶⁾	0,94 a 1,16 ^{6}

TABELA 3.2 - Propriedades físico-químicas dos compostos da gasolina

¹ VERSCHWEREN (1996)² SCHWARZENBACH (1993) ⁽³⁾ REISINGER & GRATHWOHL (1996); ⁽⁴⁾ CRC Press, 1989; ⁽⁵⁾ MAJER e SVOBODA (1985); ⁽⁶⁾SQUILLACE et al., 1996) c.m.= completamente miscível

c.m.= completamente misciver

Viscosidade absoluta da gasolina a 20°C: 0,45 cP (HUNT et al. 1988a).

3.3.2 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

Em laboratório, fez-se inicialmente a desagregação manual das amostras deformadas, seguido de peneiramento em sistema vibratório e homogeneização.

Como parte do programa básico de caracterização do solo, os seguintes ensaios foram realizados tanto em areia quartzosa pura quanto no solo residual proveniente da Formação Botucatu: análise granulométrica conjunta (Norma ABNT: MB-32) e massa específica dos sólidos (Norma ABNT : MB-28).
3.4 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

A técnica analítica utilizada neste trabalho para análise da concentração dos compostos da gasolina na fase aquosa, tanto nos ensaios de equilíbrio em bte, como nos ensaios de dissolução e, na fase gasosa nos ensaios de difusão em colunas (*time-lag*), foi a cromatografia gasosa, devido à facilidade em efetuar a separação, identificação e quantificação dos compostos químicos utilizados. A cromatografia é um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura, realizada através da distribuição destes componentes entre duas fases que estão em contato direto. Uma das fases permanece estacionária enquanto a outra move-se através dela. Durante a passagem da fase móvel sobre a fase estacionária, os componentes da mistura são distribuídos entre as duas fases de tal forma que cada um dos componentes é seletivamente retido pela fase estacionária, resultando em migrações diferenciais destes compostos (COLLINS, et al., 1993, apud FERNANDES, 1997). Para cada composto analisado há um tempo característico de permanência na coluna refletindo-se na posição de registro de cada pico cromatográfico. Uma vez determinada a área dos picos, extrai-se os valores proporcionais a cada área de pico transformando-os em miligrama/litro. Maiores detalhes desta técnica poderão ser encontrados no Apêndice 1.

O equipamento utilizado para a análise cromatográfica dos compostos orgânicos presentes na fase aquosa, proveniente tantos dos ensaios de equilíbrio em lote quanto dos ensaios de dissolução em colunas, é descrito na Tabela 3.3 e apresentado nas Figuras 3.3 e 3.4.

Na Tabela 3.4 descreve-se o equipamento utilizado para a análise cromatográfica dos compostos orgânicos presentes na fase vapor, provenientes dos ensaios com solos não saturados (*time-lag*).

TABELA 3.3 - Equipamento utilizado para análise química dos hidrocarbonetos aromáticos e alcenos - Cromatógrafo Gasoso com detectores ECD/FID para determinação da concentração dos hidrocarbonetos na fase aquosa.

Tipo de Instrumento	Cromatograto Gasoso		
•	Carlo Erba HRGC Mega		
	Modolo E140		
Controlador de Multi funções	MFC 500		
Tipo de Coluna Capilar	Sílica fundida WCOT		
Fase estacionária	CP-Sil-13 CB		
Espessura do Filme	1,2 μm		
Comprimento	50 m		
Diâmetro interno	0,32 mm		
Diâmetro externo	0,45 mm		
Gás transportador	N ₂ (5.0), 170 kPa		
Injetor	Split/splitless 150 °C; split: 25 ml/min.		
Detectores			
Carlo Erba ECD (detector de captura	Controlador ECD 400		
elétrons)			
Carlo Erba FID (detector tipo ionizador de	Controlador EL 480		
chama)			
Limite de temperatura	330 °C		

TABELA 3.4 - Equipamento utilizado para análise química dos hidrocarbonetos aromáticos e alcenos para determinação da concentração dos hidrocarbonetos na fase gasosa.

Tipo de Instrumento	Cromatógrafo Gasoso
	GC/MS da Firma Hewlett Tekmar™
	Modelo HP 6890
Tipo de Coluna Capilar	HP-5 5% Fenil Metil Siloxano
Temperatura máxima	325 °C
Comprimento nominal	60 m
Diâmetro nominal	250 μm
Espessura nominal do filme	0,25 μm
Modo	Fluxo constante
Fluxo inicial	1 mL/min
Gás transportador	Hélio
Detector	MSD
Equipamento acoplado	Firma Rosemount Analytical Inc., Tekmar
Termodesorção	Company
	Modelo Tekmar™ Purg e Trap 3000



FIGURA 3.3 - Amostrador automático do cromatógrafo gasoso Carlo Erba HRGC 5160



FIGURA 3.4 - Cromatógrafo Gasoso Carlo Erba HRGC 5160 com detector tipo ionizador de chama.

3.5 ENSAIO DE EQUILÍBRIO EM LOTE

Neste item apresenta-se a metodologia utilizada para realização dos experimentos denominados **equilíbrio em lote** (*batch tests*), relacionados ao comportamento de equilíbrio de misturas de gasolina e água e de misturas de gasolina, etanol e água. Estes ensaios, que não envolvem solo, foram realizados para determinar :

- o comportamento de equilíbrio de sistemas envolvendo gasolina e água para diferentes proporções da mistura gasolina/água;
- o comportamento de equilíbrio de sistemas envolvendo gasolina, etanol e água para diferentes proporções da mistura gasolina e etanol/água;
- o efeito da proporção de etanol adicionado à gasolina na solubilidade dos constituintes da gasolina.

Para a realização do ensaio de **equilíbrio em lote**, diferentes misturas de gasolina, etanol e água foram preparadas, agitadas e deixadas em repouso por um tempo determinado para que fosse atingido o equilíbrio entre as fases envolvidas, isto é, fase orgânica e fase aquosa. Atingido o equilíbrio, análises cromatográficas da fase aquosa foram feitas determinando-se as características de partição entre a fase orgânica (gasolina) e a fase aquosa dos compostos da gasolina estudados. As concentrações aquosas obtidas de cada composto foram então comparadas com as concentrações aquosas calculadas utilizando-se a equação de Raoult e o modelo de cosolvência log-linear (veja Capítulo 2, pág. 44 e 46). Os resultados obtidos nestes ensaios e a comparação com os resultados calculados serão apresentados no Capítulo 4.

3.5.1 ENSAIO DE EQUILÍBRIO EM LOTE COM GASOLINA

Como já mencionado anteriormente, os compostos orgânicos estudados da gasolina foram: os hidrocarbonetos aromáticos (benzeno; tolueno; etilbenzeno; xilenos; propilbenzeno; isopropilbenzeno; 1,3,5 trimetilbenzeno; 1,2,4 trimetilbenzeno ; 1,2,3 trimetilbenzeno ; indano e naftaleno) e os alcenos (penteno e hexeno).

3.5.1.1 PREPARAÇÃO DOS FRASCOS DE VIDRO

Para a realização dos ensaios de equilíbrio em lote com gasolina pura, foram utilizados em duplicatas, frascos de vidro de 100 ml na proporção volumétrica gasolina/água de 1:10; 1:100; 1:10000 e 1:100000. Antes dos ensaios os vidros foram lavados primeiro com acetona e depois com água e colocados em estufa a 300 °C para completa esterelização.

3.5.1.2 PREENCHIMENTO DOS FRASCOS DE VIDRO

Inicialmente os frascos vazios foram pesados. A seguir foram colocados nos frascos, 10 ml, 1 ml, 10 μ l e μ l de gasolina e então foram acrescentados, respectivamente, 90, 99, 99,90 e 99,99 ml de água. Após o preparo, os frascos foram fechados sob pressão com tampa de alumínio com septo em teflon; foram então cobertos com uma pequena folha de alumínio de modo a evitar a sensibilidade de alguns compostos à luz; e depois foram invertidos (de ponta cabeça) e levados à mesa giratória por cerca de 12 a 24 horas, até que o completo equilíbrio entre as duas fases (orgânica e aquosa) fosse alcançado. Após este período, os frascos foram levados, ainda invertidos, à centrífuga por 15 minutos a 3000 rpm para separar a fase aquosa da fase orgânica (gasolina). Com a ajuda de uma seringa Hamilton de vidro de 10 ml, foi retirada uma amostra de 1 ml da fase aquosa e colocada em um vidro *headspace*¹⁴ de 20 ml para que fosse analisada em cromatógrafo gasoso da firma Carlo Erba, modelo HRGC Mega 5160 equipado com um amostrador automático e um detector tipo ionizador de chama (Figura 3.2).

3.5.1.3 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DAS CONCENTRAÇÕES AQUOSAS DOS COMPOSTOS DA GASOLINA

Uma amostra de 1 µl foi removida da parte gasosa de cada vidro *headspace* pelo amostrador automático e automaticamente injetada na coluna capilar do cromatógrafo gasoso.

A seqüência utilizada para aquecimento das amostras que foram injetadas no cromatógrafo gasoso encontra-se na Tabela 3.5. A temperatura do detector era mantida a 210 °C. As áreas de pico de cada composto identificado na amostra foram medidas por um programa da firma Máxima em um computador conectado ao cromatógrafo gasoso, sendo utilizada uma interpolação linear para as calibrações.

¹⁴ Vidro apropriado para ser utilizado no cromatógrafo gasoso

Cromatógrafo Gasoso		CARLO ERBA HRGC Mega 5160		
Detector tipo Ioniza	dor de Chama	Limite de Temperatura 330 °C		
Amostrador automático		HP		
Software		Máxima		
Parâmetro do Injeto	r			
	Gás Transportador	Nitrogênio		
Programa de Temperatura				
	Injeção com amostrador automático (vidros headspace)	60 °C 4min; 5 °C/min ⇒ 160 °C; 160 °C 0 min; 0 °C/min ⇒ 160 °C; 160 °C 0 min; 0 °C/min ⇒ 160 °C; 160 °C 5 min		
Injeção direta		60 °C 4min; 5 °C/min ⇒ 180 °C; 180 °C 0 min; 10 °C/min ⇒ 300 °C; 300 °C 0 min; 0 °C/min ⇒ 300 °C; 300 °C 5 min		

TABELA 3.5 - Configuração do aparelho e parâmetros de análise do cromatógrafo gasos	ю
CARLO ERBA HRGC 5160 com detector tipo ionizador de chama.	

As concentrações aquosas das amostras foram calculadas utilizando-se uma curva de calibração produzida por regressão linear, com três padrões preparados independentemente em metanol que cobriam as concentrações esperadas.

A solução padrão contendo os 14 compostos estudados foi preparada em metanol tendo-se como base de cálculo a concentração de cada componente na gasolina utilizada no trabalho. Esta solução padrão foi utilizada em todos os ensaios realizados em laboratório. A Tabela 3.6 apresenta a concentração de cada composto em mg/ml.

Compostos	Concentração
	[mg/ml]
Benzeno	15,66
Tolueno	15,57
Etilbenzeno	15,80
p-Xyleno	7,66
o-Xileno	7,75
Isopropilbenzeno	1,51
Propilbenzeno	1,51
1,2,4 Trimetilbenzeno	1,55
1,2,3 Trimetilbenzeno	1,57
1,3,5 Trimetilbenzeno	1,55
Indano	1,60
Naftaleno	0,94
Penteno	5,62
Hexeno	5,64

TABELA 3.6 - Concentração dos compostos da gasolina na solução padrão

3.5.2 ENSAIO DE EQUILÍBRIO EM LOTE COM MISTURAS DE GASOLINA E ÁLCOOL

3.5.2.1 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS DE GASOLINA E ETANOL

As misturas de gasolina com 10 e 20% de etanol foram feitas pelo menos 12 horas antes de serem utilizadas para que pudessem estar equilibradas. Tais misturas foram preparadas em vidros de 250 ml ou 500 ml e mantidas em geladeira a -5° C até a realização dos ensaios.

3.5.2.2 PREPARAÇÃO DOS FRASCOS DE VIDRO

Para a realização dos ensaios de equilíbrio em lote com gasolina oxigenada, foram utilizados frascos de vidros de 4 e 100 ml. Antes dos ensaios os vidros foram lavados primeiro com acetona e depois com água e colocados em estufa a 300 °C, para completa esterelização.

3.5.2.3 PREENCHIMENTO DOS FRASCOS DE VIDRO

Nas misturas de gasolina e álcool os mesmos procedimentos verificados no item 3.5.1.1 foram utilizados. No entanto, as misturas também foram preparadas em frascos de vidro em duplicatas, de 4 ml para proporção gasolina oxigenada/água de 1:1. Para proporções volumétricas gasolina oxigenada/água de 1:10; 1:100; 1:10000 e 1:100000 utilizou-se em duplicatas, frascos de vidro de 100 ml. Antes dos ensaios os frascos de vidro foram cuidadosamente limpos, primeiro com acetona e depois com água, colocados em estufa a 300°C para esterelização e depois pesados. A seguir foram colocados nos frascos: 2 ml, 10 ml, 1 ml, 10 μ l e μ l de gasolina e então foram acrescentados respectivamente: 2 ml, 90, 99, 99,90 e 99,99 ml de água. Após o preparo, os frascos foram fechados sob pressão, com tampa de alumínio com septo em teflon; foram então cobertos com folha de alumínio, de modo a evitar a sensibilidade de alguns compostos à luz e depois foram invertidos (de ponta cabeça) para serem levados à mesa giratória por cerca de 12 a 24 horas, até que o completo equilíbrio entre as duas fases (orgânica e aquosa) fosse alcançado.

3.5.2.4 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DAS CONCENTRAÇÕES AQUOSAS

Um pouco antes da coleta de água para análise cromatográfica, os frascos foram levados, ainda invertidos, à centrífuga por 15 minutos a 3000 rpm para separar o excesso

existente nas duas fases. Com a ajuda de uma seringa de vidro Hamilton de 10 μ l e 10 ml, foi retirada três amostras de 1 μ l da fase aquosa para relações volumétricas gasolina/água de 1:1 e injetadas diretamente no cromatógrafo gasoso. Para cada relação volumétrica de gasolina oxigenada/água maiores do que 10, foi retirada uma amostra de 1 ml da fase aquosa, e, colocada em um vidro *headspace* de 20 ml. Em seguida, as amostras foram analisadas por cromatógrafo gasoso da firma Carlo Erba, modelo HRGC 5160 com o programa de temperatura indicado na Tabela 3.5.

3.5.3 ANÁLISE DE ERROS

A análise de erros foi utilizada para avaliar o modelo log-linear na previsão das concentrações aquosas dos 12 compostos analisados no sistema água-gasolina-etanol. O procedimento utilizado para avaliar os erros foi o erro de cálculo e a raiz quadrada do erro quadrático médio, conforme FU e LUTHY (1986), já que na proposta destes autores os dados avaliados mostraram um aumento logarítmico com o aumento da fração volumétrica do solvente na água. Estes experimentos são mais apropriados para analisar erros da concentração aquosa dos compostos da gasolina em sistemas solvente/água. Estes erros são calculados como:

$$Erro = y = \log(C_{calculado}) - \log(C_{experimental})$$
(3.1)

O erro médio é calculado como:

$$\overline{y} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \left(\log C_{calculado} - \log C_{experimental} \right)}{n}$$
(3.2)

em que *n* é o número de dados experimentais. A inclinação é calculada como:

Inclinação(%)=
$$10^{\overline{y}} x 100$$
% (3.3)

sendo que uma inclinação de 100% representa uma estimativa perfeita.

A raiz quadrada do erro quadrático médio, rms (y) e a precisão das análises são calculados a partir das seguintes relações:

$$rms(y) = \left[\frac{\sum_{i=1}^{n} \left(\log C_{calculado} - \log C_{experimental}\right)^{2}}{n}\right]^{1/2}$$
(3.4)

Precisão (%) =
$$10^{\text{rms}(y)} \times 100 \%$$
 (3.5)

A precisão é semelhante ao desvio padrão e é sempre representado por um valor igual ou maior do que 100%. As análises de erros foram executadas individualmente para cada sistema usando todos os dados experimentais e os dados calculados.

3.6 ENSAIOS DE DISSOLUÇÃO EM COLUNAS

A taxa de dissolução dos compostos de um NAPL (gasolina) depende de suas solubilidades em água, da taxa de transferência de massa destes compostos para a fase aquosa e do tempo de contato da gasolina com a fase aquosa. Somados a estes fatores, existe o efeito do etanol, como verificado no Capítulo 2.3.1.2, que acelera parte do processo de dissolução.

Neste item descreve-se a metodologia empregada para execução dos ensaios de laboratório denominados **ensaios de dissolução em colunas**. Estes ensaios, que envolveram amostras deformadas do solo residual do arenito Botucatu em condição saturada, foram realizados para:

- investigar a distribuição de fases dos 14 compostos estudados da gasolina, uma vez atingida a saturação residual por gasolina;
- avaliar o tempo estimado para total dissolução em água dos 14 compostos estudados da gasolina;
- no caso de gasolina oxigenada contendo 10%, 20% ou 30% de etanol avaliar o efeito do mesmo, no aumento da concentração aquosa dos compostos estudados da gasolina e na redução do tempo de dissolução em água dos hidrocarbonetos da gasolina;

Os resultados obtidos destes ensaios e apresentados no Capítulo 4 são então utilizados para :

- determinação da concentração de hidrocarbonetos da gasolina em equilíbrio de fases (gasolina e água) e comparação com os resultados calculados para validação ou não da lei de Raoult para misturas complexas;
- verificação da validade do modelo de cosolvência log-linear no cálculo do aumento da concentração aquosa dos hidrocarbonetos estudados, para diferentes proporções de água, gasolina e etanol.

As concentrações aquosas dos compostos da gasolina foram medidas ao longo de 113 dias de ensaio, sendo que o ensaio foi interrompido quando as concentrações aquosas dos compostos já haviam sofrido decaimento representativo em relação a sua concentração aquosa inicial. Além disto, ensaios mais longos poderiam permitir mudanças nas características físico-químicas da gasolina devido à prematura polimerização. Um total de nove colunas foram ensaiadas, sendo que duas com gasolina pura, duas com mistura de gasolina com 10% de etanol, duas com mistura de gasolina com 20% de etanol, duas com mistura de gasolina com 30% de etanol e uma coluna com solo e água denominada branco, para comparação com os resultados obtidos das outras colunas. No final dos ensaios foram coletadas cinco amostras de solo de cada coluna em profundidades diferentes para determinação das concentrações dos compostos orgânicos da gasolina no solo.

3.6.1 PROCEDIMENTO DOS ENSAIOS EM COLUNAS

3.6.1.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E COLUNAS

Para o ensaio em colunas foram utilizadas amostras deformadas do solo residual do arenito da Formação Botucatu coletadas na região de Cravinhos, Estado de São Paulo. Por meio de ensaio de peneiramento, foram selecionados cerca de 400 a 600 gramas de areia seca, fina, siltosa ($d \le 0.4$ mm) para a realização de ensaios em 9 colunas de vidro de 15 cm de altura por 6 cm de diâmetro.

Antes dos ensaios, as colunas foram lavadas primeiro com acetona e depois com água deionizada e colocadas em estufa a 300 °C para completa esterelização.

A abertura inferior das colunas foi levemente coberta com lã de vidro, limpa com peróxido de hidrogênio (água oxigenada) de maneira a evitar a contaminação da gasolina, e, posteriormente, fechada com rosca de PVC contendo septo em teflon. A parte inferior da coluna foi então preenchida simultaneamente com 80 a 100 g de areia quartzosa limpa e seca (de condutividade hidráulica mais elevada que a do arenito Botucatu) e água, cerca de 2 cm de altura, formando um filtro protetor. A função deste filtro foi evitar a passagem de partículas finas do solo e com isso, um conseqüente entupimento dos tubos através dos quais percolava-se a água.

3.6.1.1.1 Preenchimento das colunas

As colunas de vidro foram então preenchidas da base para o topo com solo residual do arenito Botucatu, previamente seco em estufa, e água. O solo foi introduzido aos poucos por queda livre de uma altura de 20 cm aproximadamente e em seguida foi coberto com água. A cada passo, as colunas foram vibradas manualmente, de maneira a evitar a formação de bolhas de ar. Isto foi feito até 2 cm abaixo do topo da coluna. Sobreposto ao solo residual do arenito Botucatu foram colocados mais 2 cm de areia quartzosa, seca (80 a 100 g) e água.

3.6.1.1.2 Vedação das colunas e Saturação com água

A base e o topo das colunas foram então encaixados e lacrados com 3 a 5 camadas de fita teflon. As colunas foram então totalmente saturadas com água e mantidas assim por 72 horas. Depois deste período de saturação em repouso, bombeou-se de baixo para cima, vários volumes de poros de água deaerada na coluna de forma que qualquer ar existente nos poros pudesse ser dissolvido na água deaerada, deixando o meio poroso saturado, por percolação de água.

3.6.1.1.3 Determinação da Porosidade do Solo

O volume de cada coluna (V) foi obtido através da relação entre a massa de água suficiente para encher a coluna (M_w) e a massa específica da água (ρ_w). Cada coluna foi pesada vazia, com solo e saturada com água (Tabela 3.7). A massa de areia para filtro e a massa de solo utilizadas para cada ensaio, assim como, a massa de água utilizada também foram pesadas. As porosidades foram calculadas a partir da relação abaixo entre massa específica dos sólidos (\mathbf{r}_s), teor de umidade (w) e massa específica do solo (\mathbf{r}) (Equação 3.6). Os resultados encontrados são mostrados no Capítulo 4.

$$n = \frac{\boldsymbol{r}_{s}(1+w) - \boldsymbol{r}}{\boldsymbol{r}_{s}(1+w)}$$
(3.6)

Coluna	1	2	3	4	5	6	7	8
Teor de etanol na gasolina [%]	-		0,10		0,20		0,30	
H [cm]	14,99	15,49	15,12	15,32	15,45	15,25	15,44	15,30
D [cm]	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00
V [cm³]	423,9	438,0	427,4	433,3	436,7	431,1	436,6	432,5
M _d Filtro [g]	196,5	183,4	179,1	190,9	191,7	204,0	200,8	203,5
M _d Solo [g]	467,5	484,9	473	467,5	467,1	447,2	458,3	459,7
M _w [g]	168,5	171	171,2	178,8	152,8	175,2	176,7	171,4
r [g/cm³]	1,96	1,92	1,93	1,93	1,86	1,92	1,91	1,93
r _d [g/cm³]	1,57	1,53	1,53	1,52	1,51	1,51	1,51	1,53
w [%]	0,25	0,26	0,26	0,27	0,23	0,27	0,27	0,26
S ^w _r [%]	0,96	0,91	0,93	0,96	0,80	0,93	0,93	0,93

TABELA 3.7 - Característica iniciais dos ensaios em coluna.

H = altura da coluna; D = diâmetro da coluna; V = volume da coluna; M_d Filtro = Massa seca de filtro; M_d Solo = massa seca de solo; M_w = massa de água; ρ = massa específica do solo; ρ_d = massa específica seca do solo; w = teor de umidade; S^w_r = grau de saturação do solo por água.

3.6.1.2 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS E CONTAMINAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.6.1.2.1 Preparação das Misturas de Gasolina e Etanol

As misturas de gasolina com 10, 20 e 30% de etanol foram feitas pelo menos 12 horas antes de serem utilizadas para que pudessem estar equilibradas. Tais misturas foram preparadas em vidros de 250 ml e mantidas em geladeira a -5 °C até a realização dos ensaios.

3.6.1.2.2 Injeção da Gasolina Pura e Gasolina Oxigenada

Antes da execução dos ensaios, verificou-se se as colunas estavam completamente preenchidas com água. As oito colunas foram contaminadas simultaneamente com a mesma velocidade de fluxo de gasolina.

A entrada e saída de fluidos foi feita através de conexões de aço inoxidável ligadas a tubo Tygon de 1,85 mm de diâmetro interno, de alta resistência química à gasolina. Depois de

assegurada a saturação total do solo com água, foi feito o bombeamento simultâneo de gasolina e misturas de gasolina com 10%, 20% e 30% de álcool em quantidade suficiente para saturar as colunas contendo solo e água. Ressalta-se que o bombeamento de gasolina foi feito de cima para baixo de modo a deslocar a água do solo, até que nenhuma água pudesse mais ser deslocada pela gasolina (saturação residual de água ou máxima de gasolina). Esta metodologia foi empregada porque a gasolina é mais leve do que a água e os primeiros testes mostraram que o bombeamento no sentido inverso, como utilizado para DNAPLs, prejudicaria a análise cromatográfica posterior. Além disto, esta técnica promove um deslocamento estável dos fluidos evitando-se a formação de caminhos prefenciais de fluxo (*fingering*). A velocidade de injeção da gasolina e das misturas gasolina-etanol (com as proporções anteriormente citadas) através das colunas foi mantida constante ao longo dos experimentos com o auxílio de uma bomba peristáltica de alta precisão, reversível, com 12 canais. Os materiais utilizados para os ensaios de dissolução em coluna são descritos na Tabela 3.8.

Colunas de vidro				
Diâmetro	6 cm			
Comprimento	15 cm			
Bomba Peristáltica	ISMATEC, suíça,			
	reversível, 12 canais			
Para bombeamento da água				
Tubos de silicone	Tygon R3607 1,85 mm			
Diâmetro interno				
Para bombeamento da gasolina				
Tubos especiais para hidrocarbo-	Tygon F4040A			
netos e produtos de petróleo				
Diâmetro interno	1,85 mm			
Permeabilidade gasosa mínima	(CO ₂ =100; H ₂ = 64;			
	$O_2 = 22; N_2 = 12)$			
Limite de temperatura	-35°C a +74°C			
Lã de vidro	na base e no topo			
	das colunas			
Vidros Headspace	20 ml			
Tampa	com septo de teflon			

TABELA 3.8 - Materiais utilizados para o ensaio de dissolução em colunas

3.6.1.3 ENSAIOS DE DISSOLUÇÃO

Após a saturação completa do solo com gasolina foi iniciado o bombeamento de modo inverso (de baixo para cima), de água deaerada que previne a bioreducão¹⁵, para retirada da gasolina excedente. Esta forma de injeção de gasolina pretende simular um derramamento do produto com posterior subida do nível d'água o que leva à formação de gasolina residual na zona saturada. Uma vez definida a saturação residual foram iniciados os ensaios propriamente ditos com bombeamento de água deaerada, de cima para baixo, a uma velocidade de fluxo constante de 0,78 ml/min (= 0,73 m/dia) (Figura 3.5). As soluções aquosas, contendo parte da gasolina dissolvida, foram coletadas em vidros headspace de 20 ml na parte inferior das colunas, de 15 em 15 minutos, para as primeiras 2 horas (tempo necessário para preencher 10 ml do vidro headspace = 8 min.), depois a cada 2 horas e meia e depois diariamente e em seguida foram analisadas por cromatografia gasosa/FID. A importância da coleta direta em vidros headspace apropriados se deve ao fato de se evitar perder parte do material volátil existente na gasolina. Os primeiros ensaios realizados em areia quartzosa, em caráter de teste, duraram cerca de 40 dias. Os ensaios, com solo residual da formação Botucatu (Figuras 3.6, 3.7 e 3.8), duraram 113 dias, sendo que a partir do $92^{\underline{0}}$ dia foram alteradas as velocidades de bombeamento para 0,39 ml/min para permitir uma mobilização maior dos glóbulos de gasolina dispersos no meio poroso. As características das oito colunas utilizadas são descritas na Tabela 3.5.



FIGURA 3.5 - Esquema do ensaio de dissolução em colunas

¹⁵ A bioredução é a degradação dos compostos orgânicos da gasolina causada pela acúmulo de bactérias no meio. A presença de oxigênio na água permite a formação destas bactérias.



FIGURA 3.6 - Ensaio de dissolução em colunas. Todas as nove colunas foram ensaiadas ao mesmo tempo. Observa-se a bomba peristáltica utilizada nos ensaios e o garrafão onde foi armazenado a água deaerada que era bombeada para dentro das colunas. No topo superior da foto observa-se vidros invertidos utilizados nos ensaios de equilíbrio em lote.



FIGURA 3.7 - Detalhe das 9 colunas de solo durante o ensaio de dissolução em colunas.



Figura 3.8 - Ensaio de dissolução em colunas. a) Detalhe da coluna mostrando o filtro de areia de 2 cm utilizado na base e no topo da amostra e a fita teflon utilizada para selar a coluna. Observou-se algumas bolhas de ar no filtro durante o decorrer dos ensaios; b) Coleta de água para análise de turbidez.

3.6.1.4 VELOCIDADE DE FLUXO DE AGUA

A velocidade de fluxo de água nos ensaios foi estabelecida de acordo com a velocidade de fluxo da água subterrânea do local estudado. É possível aplicar diferentes velocidades de fluxo pelo número de revoluções da bomba peristáltica. Se as condições hidráulicas não são muito bem conhecidas, recomenda-se adotar uma velocidade de fluxo que corresponda a aproximadamente 1m/dia. Para uma amostra de 424 ml de volume, uma porosidade de aproximadamente 0,4, que corresponde a uma coluna de 28 cm² de área, a taxa de fluxo é de 1 a 2 ml/min. Recomenda-se a checagem da velocidade de fluxo da bomba peristáltica durante o andamento do ensaio.

3.6.2 ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO AQUOSA DOS COMPOSTOS DA GASOLINA POR CROMATOGRAFIA GASOSA

As amostras do efluente aquoso das colunas, coletadas ao longo de 113 dias de ensaio, foram analisadas quimicamente por cromatografia gasosa. Sempre que possível procurou-se fazer as análises químicas logo após a coleta das amostras. Quando houve impossibilidade de análise subseqüente, devido ao limite máximo de amostragem do cromatógrafo gasoso, as amostras de água foram armazenadas em uma geladeira em temperatura de -20 °C, por um tempo não superior a 72 horas, de modo a evitar a biodegradação.

A determinação quantitativa dos hidrocarbonetos aromáticos (benzeno; tolueno; etilbenzeno; oxileno; p-xileno; propilbenzeno; isopropilbenzeno; 1,3,5 trimetilbenzeno; 1,2,4 trimetilbenzeno; 1,2,3 trimetilbenzeno; indano e naftaleno) e alcenos (penteno e hexeno) foram realizadas no cromatógrafo gasoso com ECD/FID Headspace, descrito na Tabela 3.3 e apresentado nas figuras 3.3 e 3.4.

3.6.3 ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS NO SOLO AO FINAL DO ENSAIO DE DISSOLUÇÃO

No final dos ensaios de dissolução as colunas foram desmontadas e foram retiradas cinco amostras de solo em profundidades diferentes para determinação da concentração dos compostos da gasolina no solo . A técnica consistiu em esterilizar e pesar vidros *headspace* de 5 ml nos quais foram adicionados cerca de 5 g de metanol. À medida que as colunas eram desmontadas foram coletados cerca de 1 g de solo a cada profundidade e logo em seguida, inseridos nos vidros *headspace* contendo metanol. Os vidros foram fechados sob pressão, com tampa de alumínio com septo em teflon e levados à mesa giratória por pelo menos 24 horas até que o completo equilíbrio entre a fase orgânica e a fase sólida fosse alcançado. Após este período, os frascos foram levados à centrífuga por 15 minutos a 3000 rpm para separar a fase orgânica da fase sólida. Com a ajuda de uma seringa Hamilton de vidro 10 µl, foi retirada 1 µl de metanol contendo a fase orgânica e diretamente injetado no cromatógrafo gasoso Carlo ERBA HRGC Mega 5160. O programa de temperatura utilizado encontra-se descrito na Tabela 3.5. Quando houve impossibilidade de análise subseqüente, as amostras

foram armazenadas em uma geladeira em temperatura de -20 °C, de modo a evitar a biodegradação.

3.6.4 ENSAIOS ANALÍTICOS

De modo a medir a variação da turbidez da água e o conteúdo orgânico dissolvido na água ao longo dos 113 dias de ensaio, a água efluente das colunas foi coletada à parte, em vidros escuros de 100 ml sequencialmente à coleta das amostra em vidros *headspace* (Figura 3.8 b).

3.6.4.1 DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO DE CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO NA ÁGUA (NPOC)

Cerca de 10 ml de água foram extraídos dos vidros e colocados em cubeta de vidro apropriada para o equipamento de ánálise de carbonos dissolvidos em água (NPOC - non pergeable organic carbon), highTOC Analysator (Elementar Analysysteme GmbH) (Figura 3.9).



FIGURA 3.9 - Equipamento de análise de carbonos totais dissolvidos em água (highTOC Analysator, Elementar Analysysteme GmbH).

3.6.4.2 MEDIDA DA TURBIDEZ DA ÁGUA

A modificação da turbidez é o primeiro indicador de alterações das características da água. A turbidez tem origem na existência de sedimentos, argila, colóides, bactérias, planktons e etc. Águas com turbidez superior a 1 NTU (unidade nefelométrica de turbidez) são internacionalmente reconhecidas como impróprias para o consumo humano.

Sempre que possível procurou-se determinar a turbidez da água logo após a coleta das amostras. Quando houve impossibilidade de análise subseqüente, as amostras de água foram armazenadas em uma geladeira em temperatura de -20 °C. Cerca de 30 ml de água foram extraídos dos vidros e colocados em cubeta de vidro apropriada para o equipamento. Em seguida as cubetas de vidro foram agitadas em banho ultra-som para eliminação de bolhas de ar, por curto período de tempo, e posteriormente colocadas no turbidímetro nefelométrico, descrito na Tabela 3.9 e mostrado na Figura 3.10.

Turbidímetro é o instrumento que mede a luz refletida por partículas em suspensão na amostra. Esta detecção é obtida por um sensor fotomultiplicador posicionado em ângulo de 90° em relação aos raios incidentes (fonte luminosa). A unidade nefelométric a de turbidez é a unidade internacionalmente adotada para medidas de turbidez (ISO n° 7027).

Tipo de Instrumento:	Turbidímetro Nefelométrico calibrado em NTU, e também em unidades de Nefelos (0-26800) e EBCs (0-980)
Indicador	Display cristal líquido 4 dígitos
Estabilidade da leitura	> 1% do valor final, dentro de um intervalo de 3segundos
Faixa	0 - 4000 NTU
Cubeta de amostra	Cubeta de vidro de 30 ml com tampa
Lâmpada	Tungstênio
Interface	Saída para RS-232C
Alimentação	115/230 volts

TABELA 3.9 - Descrição do equipamento utilizado para medir a turbidez da água nos ensaios de dissolução em coluna



FIGURA 3.10 - Turbidímetro Nefelométrico (Hach, Modelo : 2100N).

3.7 ENSAIO DE DIFUSÃO EM COLUNA EM SOLOS NÃO SATURADOS

Neste item descreve-se o ensaio de laboratório denominado **ensaio de difusão em colunas** ou **ensaio** *time-lag*, que foi realizado em corpos de prova indeformados e não saturados. O objetivo do ensaio foi determinar a taxa de volatização com o tempo e o coeficiente de difusão efetivo de 12 compostos da gasolina (benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, p-xileno, propilbenzeno, 1,3,5 trimetilbenzeno; 1,2,4 trimetilbenzeno; 1,2,3 trimetilbenzeno, indano, naftaleno e hexeno), depois que as condições de estado permanente foram alcançadas. As concentrações gasosas dos compostos da gasolina foram medidas ao longo de 5 dias de ensaio.

O método *time-lag* mede o fluxo do soluto em uma amostra (ex. camada de areia) sob uma dada concentração constante de solutos através da amostra. No caso típico, a amostra está inicialmente livre do soluto e as concentrações são mantidas constantes em uma superfície ($C = C_0$, x = 0) e essencialmente zero (ou muito menor do que C_0) em outra superfície ($C \approx 0$, x = d). Depois de um certo tempo (cerca de 3 t_{lag}) as condições de estado permanente são alcançadas e o fluxo difusivo através da amostra é constante ao longo do tempo.

Para a realização dos ensaios foram utilizados 2 corpos de prova cilíndricos, com amostras indeformadas do solo residual do arenito Botucatu (Tabela 3.10). O material, não saturado, coletado em colunas de PVC, foi retirado do mesmo local das amostras deformadas e posteriormente, em laboratório, foi contaminado com gasolina.

Os dois ensaios foram realizados em condições de umidade natural, de modo a reproduzir as condições encontradas no campo.

Corpo de Prova	1	2
Altura [cm]	12,24	12,75
Diâmetro [cm]	9,83	9,59
Área [cm²]	75,94	72,23
Volume [cm ³]	928,92	920,93

TABELA 3.10 - Características dos corpos de prova

3.7.1 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

A preparação das colunas em PVC, para realização dos ensaios programados, consistiu inicialmente em raspar com espátula 2 cm no topo dos dois corpos de prova, tendose a precaução de deixar um espaçamento livre para o estabelecimento do fluxo de ar. Utilizando-se o material retirado do topo das colunas, determinou-se então o teor de umidade do solo em cada coluna.

As superfícies do topo e da base da coluna foram fechadas com tampas removíveis em Plexigas de forma a evitar a perda de gasolina por volatilização durante o decorrer do ensaio. Posteriormente, as tampas foram lacradas com fita isolante. No interior da tampa inferior colocou-se uma malha fina de aço para que houvesse um pequeno espaço preenchido por ar separando a tampa do solo. Na tampa superior da coluna foram feitos 4 furos pequenos situados a 90° um do outro e um furo maior no centro. No furo maior foi colocado um tubo de aço inoxidável contendo um $trap^{16}$ (filtro) com carbono ativado (Figura 3.11), conectado ao equipamento portátil de extração de vapor do solo. Deste modo, o fluxo de ar, que circulava radialmente de fora para dentro da coluna no espaço livre acima do solo, enriquecia-se paulatinamente com os compostos orgânicos voláteis que eram liberados da amostra e eram retidos no carbono ativado. Assim, a concentração acima da amostra ensaiada estava sempre nula, sendo esta uma condição de vapor do solo, foi possível garantir que nenhuma perda no carbono ativado acontecesse.

Na coluna em si, não foi possível o desenvolvimento de pressão negativa, pois a soma das áreas dos 4 furos pequenos era maior do que a área do furo central maior. De modo a evitar o secamento das amostras de solo durante o decorrer dos ensaios, colocou-se lã de vidro umedecida em quatro tubos pequenos de Teflon conectados aos 4 furos radiais. A lã de vidro foi mantida úmida.

¹⁶ *Trap* é um pequeno tubo de aço inoxidável da Firma Supelco com diâmetro de ¹/4" e 7" de comprimento, onde foi inserido ca. de 500 mg de carbono granular ativado, tendo como função adsorver os compostos voláteis da gasolina.



FIGURA 3.11 - Esquema do ensaio de difusão em amostra não saturada

3.7.2 CONTAMINAÇÃO DAS AMOSTRAS

Dois cenários diferentes foram utilizados para a contaminação das amostras. No primeiro tipo de ensaio, utilizou-se uma seringa de vidro Hamilton de 500 µl para se injetar 200 µl de gasolina na base da amostra. Este tipo de ensaio tinha como objetivo simular a difusão que ocorre na zona não saturada, quando há variação do nível do lençol freático.

No segundo tipo de ensaio foi feito a injeção de 278,7 ml de gasolina no topo da amostra, simulando um derramamento na superfície do terreno.

3.7.3 PROCEDIMENTO DO ENSAIO

Toda a montagem para o ensaio foi executada numa sala aclimatizada com controle de temperatura a 20 °C. A técnica de ensaio consiste na extração de vapores do solo por meio de uma bomba de sucção existente no equipamento de medida de gases, modelo DL-101 da Frma HNU (Figura 3.12), conectada à coluna por meio de tubos de aço inoxidável. Este equipamento detecta sob fotoionização (PID) a soma de compostos mais leves, que são trazidos pela sucção, e que se encontram na escala de medição.

O bombeamento de ar foi feito a taxa de fluxo de 1 cm³/sec. A Figura 3.12 apresenta detalhes do ensaio.



FIGURA 3.12- Ensaio de difusão em solo não saturado. a) Coluna em PVC conectada ao equipamento de medida de gases (PID), ao fundo o termômetro para medir a temperatura na sala; b) Detalhe da coluna mostrando os 4 furos feitos na tampa superior por onde circulava-se o ar.

Visando medir as concentrações gasosas dos 12 compostos orgânicos estudados ao longo do tempo, os *traps* com carbono ativado foram conectados ao tubo inoxidável central (que estava conectado à amostra) e ao equipamento de medida de gases, por intervalos de tempo regulares não superiores a 2 min. Ao mesmo tempo, fez-se a leitura de temperatura dentro da sala. Posteriormente os *traps* foram trocados e guardados em local adequado para sofrerem posterior desorção no equipamento de termodesorção da Firma Rosemount Analytical Inc., Tekmar Company, Modelo Tekmar[™] Purg and Trap 3000 Concentrator conectado ao cromatógrafo gasoso GC/MS da Firma Hewlett Packard, Modelo HP 6890 (Tabela 3.4), com o qual se obteria o fluxo de massa de cada composto da gasolina ao longo do tempo. A seqüência utilizada para aquecimento dos *traps* com carbono ativado encontrase na Tabela 3.11.

TABELA 3.11 - Configuração do aparelho e parâmetros de análise do cromatógrafo gasos
GC/MS da Firma Hewlett Tekmar ä , Modelo HP 6890

HP 6890
Limite de Temperatura 325 °C
Hélio
45 °C 3 min; 0 °C/min \Rightarrow 45 °C;
45 °C 8 min; 5 °C/min \Rightarrow 100 °C;
100 °C 2 min; 25 °C/min \Rightarrow 250 °C;
250 °C 0 min

3.7.4 DETERMINAÇÃO DA MASSA DOS COMPOSTOS VOLATILIZADOS E ADSORVIDOS NO CARBONO ATIVADO

Durante um ensaio prévio, verificou-se, com o cromatógrafo gasoso descrito na Tabela 3.4, que a área de pico relativa obtida pela medida de espectrometria de massa é mínima para massa entre 80 ng e 8 µg. O limite de detecção de medida é de 1 ng.

A solução padrão preparada em metanol que foi utilizada para os ensaios de equilíbrio em lote e ensaio de dissolução em colunas (veja Tabela 3.6) serviu também para calibrar a curva dos respectivos compostos no cromatógrafo gasoso GC/MS. Para isto, duas alíquotas contendo 2µl e 5µl foram retirados dos padrões, com uma seringa de vidro Hamilton de 10 µl. À parte, 2 vidros *headspace* vazios de 20 ml foram fechados sob pressão com tampa de alumínio com septo em teflon. Os *traps* com carbono ativado, completamente limpos, foram cuidadosamente inseridos nos vidros, perfurando então as tampas. A seguir injetou-se com a seringa, no interior dos vidros *headspace*, as alíquotas contendo os respectivos compostos. Os vidros *headspace* foram levados para uma estufa a 105^o C, por 15 minutos, para que os compostos evaporassem. Depois no centro do septo em teflon foi injetado uma pequena agulha LUER, tipo TSK Supra 0,40 x 20 mm. Uma bomba manual de sucção foi conectada ao *trap* de carbono ativado para que houvesse adsorção pelo carbono, dos compostos da gasolina volatilizados para a fase gasosa. Cada pressão da bomba promovia um bombeamento de 100 ml de ar. Cinco pressões foram feitas para permitir a troca maior de ar no interior do vidro o que assegurou uma melhor adsorção dos compostos

pelo carbono ativado. A espessura da agulha foi escolhida para permitir uma troca lenta de gases no interior do tubo, ou seja, 100 ml em cerca de 3 minutos.

A desorção da solução padrão dos carbonos ativados foi feita da mesma forma que para as amostras coletadas no ensaio time-lag. O equipamento utilizado encontra-se descrito na Tabela 3.4 e o programa de temperatura utilizado é descrito na Tabela 3.11.

A partir da quantidade de gasolina injetada, isto é, 200 µl para o primeiro ensaio e 278,7 ml para o segundo, e do conhecimento da porcentagem de cada composto na gasolina, foi possível calcular a massa de cada composto no início do ensaio. Conhecendo-se a massa, o volume e o teor de umidade do solo e a massa de cada composto é possível calcular pelas equações 3.7 a 3.10 a concentração dos compostos da gasolina nas fases gasosa, aquosa e sólida do solo:

$$M_{i,T} = M_{i,g} + M_{i,w} + M_{i,s}$$
 [g] (3.7)

$$C_{i,g} = \frac{M_{i,g}}{V_g} [g/cm^3]$$
 (3.8)

$$C_{i,w} = \frac{M_{i,w}}{V_w} [g/cm^3]$$
 (3.9)

$$C_{i,s} = \frac{M_{i,s}}{M_{i,d}} [g/cm^3]$$
 (3.10)

sendo que $M_{i,T}$; $M_{i,g}$; $M_{i,w}$; $M_{i,s}$ são a massa total do composto orgânico i no solo, na fase gasosa do solo, na fase aquosa do solo e na fase sólida, respectivamente; $C_{i,g}$; $C_{i,w}$; $C_{i,s}$ são as concentrações do composto i nas respectivas fases do solo; V_g e V_w são o volume da fase gasosa e volume da fase aquosa do solo e $M_{i,sd}$ é a massa seca do solo. A partir destas relações e do conhecimento da constante de Henry para alguns compostos, determina-se o coeficiente de partição entre a fase gasosa e aquosa:

$$H = \frac{C_{i,g}}{C_{i,w}} \quad [-] \tag{3.11}$$

4 ANÁLISE DOS RESULTADOS

No presente capítulo analisa-se e discute-se os resultados da caracterização da gasolina e do solo, dos ensaios de equilíbrio em lote, dos ensaios de dissolução, dos ensaios analíticos e dos ensaios de difusão em solos não saturados.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA GASOLINA

A análise da composição da gasolina utilizada neste trabalho, ou seja, a gasolina normal da Firma ARAL, foi feita por cromatografia gasosa e os resultados são apresentados na Tabela 4.1. Esta tabela apresenta a porcentagem em peso de cada composto na gasolina e as suas respectivas concentrações na fase orgânica ($C_{i,o}$) e na saturação na fase aquosa ($C_{i,w}$ ^{sat}), determinadas de acordo com a lei de Raoult. Também são apresentados nesta tabela uma comparação com a porcentagem em peso de cada composto fornecido inicialmente pela Firma ARAL e, a solubilidade aquosa e o peso molecular de cada composto estudado e consultado na literatura.

Cabe salientar que foi necessário se fazer um processo inverso de cálculo. A partir da concentração aquosa obtida da cromatografia gasosa, utilizou-se a equação de Raoult (equação 2.39, pág. 44) para se obter a porcentagem de cada composto na gasolina. Os resultados de cálculo foram então comparados com os fornecidos pela Firma ARAL e que são descritos na Tabela 3.1. A solubilidade líquida de cada composto (S_i^w) estudado foi referente a 25 °C e assumiu-se um coeficiente de atividade (γ_i) para todos os compostos igual a 1, porque segundo (CLINE et al., 1991) as interações entre componentes com estruturas químicas similares são consideradas insignificantes.

Observa-se na Tabela 3.1 que a soma dos 14 compostos orgânicos da gasolina estudados equivale a 39,44 % da composição total da gasolina. O benzeno, por apresentar uma porcentagem de apenas 1,8%, tem concentração aquosa na saturação de 44,30 mg/L.

Esta concentração máxima é aproximadamente 4430 vezes maior do que o limite estabelecido pela EPA, que é de 10 μ g/L. Na gasolina estudada, o tolueno é o composto que apresenta maior porcentagem em peso e maior concentração aquosa. O 1,3,5 trimetilbenzeno, por outro lado, por ser o composto mais hidrofóbico dentre os estudados (S_i^w = 48,2 mg/L) e estar em proporções de 1,5 na gasolina, será o composto que tenderá a permanecer por mais tempo no meio juntamente com o propilbenzeno, o 1,2,4 trimetilbenzeno e o isopropilbenzeno.

TABELA 4.1 – Porcentagem dos compostos orgânicos na gasolina estudada e as suas respectivas concentrações na fase aquosa e na fase orgânica. Comparação com os dados fornecidos pela Firma ARAL.

Composto	Peso ^{1,2} Molecular [g/mol]	Solubilidade aquosa (25°C) ^{1,2} [mg/L]	C _{iw} sat* [mg/L]	C _{i,o} [mg/L]	Peso obtido da cromatografia gasosa [%]	Peso obtido dos dados da Firma ARAL [%]
Benzeno	78,11	1780,0	44,30	13320	1,80	2,2
Tolueno	92,10	534,8	52,05	61420	8,30	4,4
Etilbenzeno	106,17	161,2	5,58	25204	3,41	1,8
p-Xileno	106,17	156,0	12,69	59200	8,00	3
o-Xileno	106,17	170,5	2,60	11100	1,50	5,1°
lsopropil- benzeno	120,2	65,3	0,032	407	0,055	
Propilbenzeno	120,20	55,0	0,49	7400	1,00	
1,2,4 Trimetil- benzeno	120,19	59,0	3,82	53280	7,20	10 2 ⁴
1,2,3 Trimetil- benzeno	120,19	75,2	0,96	10508	1,42	10,2
1,3,5 Trimetil- benzeno	120,19	48,2	0,65	11100	1,50	
Indano	118,18	109,1	0,72	5343	0,72	
Naftaleno	128,16	111,1	1,37	10804	1,46	< 0,1
n-Hexeno	84,17	50,0	1,33	15348	2,07	1,2
n-Penteno	70,13	148,0	2,29	7444	1,01	3,1

¹ VERSCHWEREN (1996)²; SCHWARZENBACH (1993); viscosidade absoluta da gasolina a 20 °C: 0,45 cP (HUNT et al. 1988^a); ³ são incluídos os 3 tipos de xilenos (o,p,m); ⁴ o dado se refere à porcentagem total de aromáticos com 9 carbonos.

A Figura 4.1 mostra uma comparação entre a porcentagem em peso de cada composto obtido a partir da análise cromatográfica da gasolina em laboratório e obtido diretamente da Firma ARAL. Observa-se que a porcentagem de benzeno se assemelha bastante aos dados fornecidos pela Firma ARAL. O tolueno apresenta uma porcentagem um pouco maior e a soma de isopropilbenzeno, propilbenzeno, 1,2,4 TMB, 1,2,3 TMB, 1,3,5 TMB e indano, que fazem parte dos aromáticos com nove carbonos, fica um pouco acima do valor de C9 apresentado pela empresa. A diferença entre valores fornecidos e obtidos em laboratório é função da distribuidora da gasolina.



FIGURA 4.1 - Comparação entre : a) a porcentagem em peso dos 13 compostos da gasolina obtidos a partir da análise cromatográfica da gasolina e b) a porcentagem em peso de cada composto da gasolina. Fornecido pela Firma ARAL.

4.2 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

A Tabela 4.2 apresenta os valores de umidade natural, massa específica dos sólidos, análise granulométrica e fração de carbono orgânico do solo residual do arenito Botucatu, para amostras deformadas. O valor de massa específica dos sólidos e análise granulométrica representa a média dos valores calculados a partir da realização de três ensaios.

TABELA 4.2 - Valores de umidade (w), massa específica dos sólidos (rs), análise granulométrica e fração de carbono orgânico (foc) obtidos em ensaios realizados em amostras deformadas.

w [%]	14,0
$\rho_s [g/cm^3]$	2,68
Areia [%]	74,0 a 79,0
Silte [%]	14,0 a 18,0
Argila [%]	6,0 a 7,0
f _{oc} [-]	0,006

4.3 ENSAIOS DE EQUILÍBRIO EM LOTE

4.3.1 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO AQUOSA DOS COMPOSTO ORGÂNICOS EM EQUILÍBRIO DE FASES: ÁGUA E GASOLINA

Durante a análise dos resultados observou-se que dois compostos foram difíceis de ser interpretados: o penteno e o isopropilbenzeno. O primeiro apresentou pico cromatográfico muito próximo ao do etanol, o segundo apresentou concentrações muito baixas na fase aquosa o que impossibilitou muitas vezes a sua quantificação. Portanto, estes dois compostos foram excluídos das análises que serão apresentadas neste capítulo.

Antes do início dos ensaios de equilíbrio em lote, foi necessário calcular as concentrações aquosas em equilíbrio de fases dos 14 compostos estudados para diversas proporções volumétricas gasolina/água. Deste modo, plotou-se curvas comparativas dos resultados das concentrações aquosas dos compostos, calculadas pela lei de Raoult e obtidas experimentalmente.

Para a construção da curva calculada de acordo com a lei de Raoult, decidiu-se trabalhar com proporções volumétricas gasolina/água de 1:1; 1:2; 1:4; 1:10; 1:100; 1:400; 1:1000; 1:2000; 1:20000; 1:100000 e 1:10000000 de modo a abranger os dados obtidos experimentalmente. As concentrações aquosas em equilíbrio de fases foram calculadas utilizando-se a equação de Raoult (Eq. 2.39) e o coeficiente de partição combustível-água (K_i^{fw}) (Eq. 2.44). Para os cálculos foi necessário determinar a fração mássica de cada composto da gasolina em cada relação. Um exemplo das tabelas de cálculo para proporções volumétricas de 1:10 e 1:100 encontra-se no Apêndice 2.

Os dados obtidos experimentalmente, nas proporções volumétricas gasolina/água de 1:10; 1:100; 1:10000 e 1:100000 são mostrados na Tabela 4.3. Observa-se nesta Tabela que o etilbenzeno, o p-xileno, o o-xileno, o 1,2,4 trimetilbenzeno, o indano e o naftaleno apresentam concentrações aquosas na proporção 1:10 menores do que na proporção 1:100. Os valores encontrados estão dentro da faixa de erro do cromatógrafo gasoso que é de 10%. A análise dos dados é feita com mais detalhe no item 4.3.3 e sua representação gráfica é apresentada na Figura 4.4.

Na Figura 4.2, as concentrações aquosas dos componentes da gasolina estudados, calculados pela lei de Raoult (Eq. 2.39), são comparados com as concentrações aquosas obtidas a partir dos ensaios de equilíbrio em lote (relação gasolina/água igual a 0,1). Pode-se observar uma boa concordância dos resultados experimentais e calculados. Isto fornece um primeiro passo para a estimativa da concentração aquosa máxima dos compostos que poderá ser encontrada depois que um derramamento de gasolina ocorrer.

Os compostos com solubilidade aquosas relativamente altas ajustam-se melhor à lei de Raoult do que os compostos com menor solubilidade. Isto pode ser explicado em função de erros analíticos durante a medida para compostos com baixas concentrações. Outro fato que pode justificar um mal ajuste da curva é o de que a concentração na água em equilíbrio de fases dos compostos menos solúveis serem tardias quando comparadas ao benzeno e tolueno, por exemplo. É possível que no momento da coleta das amostras de água não se tenha alcançado a concentração aquosa em equilíbrio de fases dos compostos com menor fração mássica na gasolina e menor solubilidade aquosa quando comparados aos outros compostos orgânicos. Citam-se por exemplo o propilbenzeno, o 1,2,3 trimetilbenzeno e o 1,3,5 trimetilbenzeno. Discrepâncias nos resultados obtidos podem ser também atribuídas à interações não ideais na fase orgânica entre os compostos da gasolina, resultando em coeficientes de atividade diferentes de 1.

Proporção volumétrica	Concentração aquosa [mg/L]	Concentração aquosa [mg/L]	Concentração aquosa [mg/L]	Concentração aquosa [mg/L]	
gasolina/água	1:10	1:100	1:10000	1:100000	
Benzeno	47,037	35,557	0,593	0,158	
Tolueno	56,067	55,342	2,788	0,564	
Etilbenzeno	6,806	7,408	1,364	0,413	
p-Xileno 13,516		14,706	2,911	0,721	
o-Xileno	2,698	2,844	0,481	0,097	
Propilbenzeno	0,284	0,268	0,2	0,0714	
1,2,4 Trimetilbenzeno	2,419	2,493	1,7267	0,476	
1,2,3 Trimetilbenzeno	0,69	0,746	0,378	0,0774	
1,3,5 Trimetilbenzeno	1,3,5 Trimetilbenzeno 0,464		0,367	0,135	
Indano	Indano 0,61		0,406	0,107	
Naftaleno	Naftaleno 0,891		0,511	0,0261	
n-Hexeno 0,767		0,555	0,555 0,196		

TABELA 4.3 - Concentração aquosa dos hidrocarbonetos da gasolina obtidos nos ensaios de equilíbrio em lote para diferentes proporções volumétricas gasolina/água.



FIGURA 4.2 - Concentrações dos compostos da gasolina na fase aquosa em equilíbrio com a fase orgânica (gasolina) medidas por cromatografia gasosa e calculadas pela

lei de Raoult (Eq. 2.39). A linha azul mostra a regressão dos dados em escala log (y =1,36 x 0,88 ; R² = 0,989).

4.3.2 ESTUDO DO AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO AQUOSA EM FUNÇÃO DA PORCENTAGEM DE ETANOL NA MISTURA

Nesta etapa do trabalho investigou-se o efeito da cosolvência do etanol na concentração aquosa dos compostos da gasolina estudados. As concentrações aquosas foram calculadas em mg/L em função do percentual volumétrico de etanol para os 14 compostos analisados nos sistemas água-gasolina-etanol, utilizando-se a equação de Raoult e o modelo de cosolvência log-linear (Capítulo 2). Estes resultados foram comparados com os resultados obtidos nos ensaios de gasolina pura nas mesmas proporções (V_g/V_w), incluindo-se além destas proporções a proporçõe gasolina oxigenada/água igual a 1:1.

Para este tipo de ensaio, foram adotados os mesmos procedimentos de cálculo que para os ensaios envolvendo água e gasolina. No entanto, para que fossem englobados tanto os ensaios realizados com gasolina + 10% de etanol quanto os com gasolina + 20% de etanol foi necessário calcular previamente as concentrações aquosas em equilíbrio de fase, para as seguintes proporções volumétricas gasolina com etanol/água: 1:0,4; 1:1; 1:2; 1:4; 1:10; 1:20; 1:100; 1:200; 1:10000; 1:20000; 1:100000 e 1:10000000.

Nestes cálculos, as frações iniciais de etanol adicionadas à gasolina, iguais a 10% e 20%, são então diluídas ao serem misturadas com a água e, por isso, correspondem, respectivamente, a frações volumétricas de etanol na fase aquosa de: 0,5; 0,2; 0,1; 0,05; 0,02, 0,01; 0,002; 0,001; 0,0002; 0,0001; 2 x 10^{-5} ; 1x 10^{-5} ; 2 x 10^{-6} ; 2 x 10^{-7} . Um exemplo das tabelas de cálculo para proporções volumétricas de 1:10 e 1:100 encontra-se no Apêndice 2.

Cabe mais uma vez salientar que para efeitos práticos de comparação e visualização, tanto dos dados calculados quanto dos obtidos experimentalmente, foi necessário agrupá-los em apenas uma categoria. Assim sendo, os resultados dos ensaios com gasolina + 10% etanol em proporções volumétricas 1:1; 1:10; 1:100; 1:10000 e 1:100000 foram agrupados com os dados obtidos dos ensaios com gasolina + 20% de etanol (Tabela 4.4). Tomou-se como referência a relação gasolina + 20% de etanol e, por isso, as proporções gasolina oxigenada/água nos ensaios com 10% de etanol foram divididas por 2.

	Ci ^m [mg/L]									
Proporção gasolina/água	1:1	1:2	1:10	1:20	1:100	1:200	1:10000	1:20000	1:100000	1:200000
Fração de etanol (f _c)	0,2	0,1	0,02	0,01	0,002	0,001	0,00002	0,00001	0,000002	0,000001
Benzeno	154,68	80,70	56,16	42,45	37,21	38,21	1,09	0,82	0,19	0,14
Tolueno	314,10	129,42	71,66	58,89	67,21	58,05	4,90	3,79	0,58	0,52
Etilbenzeno	80,61	33,96	9,15	9,86	7,70	7,69	2,70	1,99	0,38	0,40
p-Xileno	129,39	46,26	18,29	18,48	15,27	15,27	5,64	4,17	0,77	0,73
o-Xileno	25,33	9,31	3,56	3,21	3,93	2,99	0,85	0,65	0,11	0,09
Propilbenzeno	2,83	1,40	0,36	0,41	0,43	0,28	0,35	0,27	0,07	0,05
1,2,4 Trimetilbenzeno	29,10	9,06	3,22	3,68	4,23	2,71	2,81	1,98	0,52	0,56
1,2,3 Trimetilbenzeno	7,82	4,51	0,91	1,29	1,14	0,77	0,56	0,43	0,09	0,14
1,3,5 Trimetilbenzeno	6,28	1,93	1,06	0,77	1,13	0,51	0,70	0,51	0,13	0,16
Indano	7,14	2,42	0,83	0,83	0,91	0,65	0,48	0,37	0,25	0,09
Naftaleno	7,67	2,30	2,19	1,55	1,66	1,05	0,61	0,53		0,49
n-Hexeno			0,70	0,99	0,90	0,65	0,65	0,41	0,11	0,09

TABELA 4.4 - Concentração aquosa dos hidrocarbonetos da gasolina nos ensaios de equilíbrio em lote para diferentes proporções volumétricas gasolina oxigenada/água.

Na Figura 4.3 as concentrações aquosas dos componentes da gasolina estudados, calculados pela lei de Raoult (Eq. 2.39) e pelo modelo log-linear (Eq. 2.40) são comparados com as concentrações aquosas obtidas a partir dos ensaios de equilíbrio em lote (relação gasolina + etanol/água = 0,1). Pode-se observar uma boa concordância dos resultados experimentais e calculados. Mais uma vez observa-se que os compostos orgânicos com menor solubilidade apresentam um desvio maior nos resultados experimentais em relação aos dados calculados.


FIGURA 4.3 - Concentrações aquosas dos componentes da gasolina. Sistema gasolinaetanol-água. Relação gasolina oxigenada/água igual a 1:10. A linha azul mostra a regressão linear dos dados em escala log.

4.3.3 COMPORTAMENTO AO LONGO DO TEMPO NOS ENSAIOS DE EQUILÍBRIO EM LOTE

De forma a aplicar as equações 2.39 e 2.40 para a previsão do perfil de concentração dos compostos orgânicos estudados em misturas binárias compostas de gasolina e água e misturas ternárias compostas de gasolina, etanol e água, são necessárias as seguintes informações : as solubilidades aquosas dos alcenos e compostos aromáticos (Tabela 4.1), a potência de cosolvência e a fração volumétrica de etanol na fase aquosa (Tabela 4.5).

A fração mássica de cada composto na gasolina pura foi obtida a partir da análise cromatográfica da gasolina. Na gasolina oxigenada, a fração mássica de cada composto foi obtida a partir do percentual de etanol adicionado à gasolina e dos valores correspondentes encontrados na gasolina pura. A fração molar de cada composto na gasolina foi calculada a partir da fração mássica de cada composto na gasolina, do seu peso molecular correspondente e do peso molecular da gasolina pura que é de 108 g/mol.

C	Fra	ição mássio	ca [g/g]	Fra	ação molar	[mol/mol]	
Gasolina	pura	com 10% etanol	com 20% etanol	pura	com 10% etanol	com 20% etanol	S*
Etanol	0,000	0,100	0,200	0,000	0,228	0,456	
Benzeno	0,018	0,016	0,014	0,025	0,021	0,019	3,70**
Tolueno	0,083	0,075	0,066	0,097	0,085	0,076	4,04
Etilbenzeno	0,034	0,031	0,027	0,035	0,030	0,027	4,94
p-xileno	0,080	0,072	0,064	0,081	0,071	0,063	4,81
o-xileno	0,015	0,014	0,012	0,015	0,013	0,012	4,62
Propilbenzeno	0,010	0,009	0,008	0,009	0,007	0,007	6,00
1,2,4 Trimetilbenzeno	0,072	0,065	0,058	0,065	0,057	0,050	5,44
1,2,3 Trimetilbenzeno	0,014	0,013	0,011	0,013	0,011	0,010	6,02
1,3,5 Trimetilbenzeno	0,015	0,014	0,012	0,013	0,012	0,010	5,50
Indano	0,007	0,006	0,006	0,006	0,006	0,005	5,40
Naftaleno	0,015	0,013	0,012	0,012	0,011	0,009	4,61
n-Hexeno	0,021	0,019	0,016	0,027	0,023	0,021	6,40

TABELA 4.5 - Composição inicial da gasolina utilizada nos ensaios de equilíbrio em lote

*POULSEN et al. (1991); ** estimado

A Figura 4.4 mostra a concentração aquosa medida dos compostos da gasolina e a concentração aquosa calculada (de acordo com a lei de Raoult) com o aumento da proporção volumétrica água/gasolina de 10; 100; 10000 e 100000. Constata-se uma boa concordância dos dados para os compostos com solubilidades aquosas mais altas. À primeira vista, acredita-se que este processo seja eqüivalente à dissolução na água da fase orgânica com o aumento do volume de água, ou seja, com o tempo, como é o caso, por exemplo, de um processo de remediação do tipo lavagem do solo. No entanto, este processo de equilíbrio de fases (orgânica e aquosa) é diferenciado durante o processo de dissolução. Maiores detalhes sobre as diferenças existentes entre o ensaio de equilíbrio em lote e o ensaio de dissolução serão mostrados no item 4.4.

Observa-se nesta figura que os compostos com solubilidades líquidas puras (S_i^w) e fração mássica na gasolina mais baixas não alcançaram os valores de equilíbrio que foram calculados pelas equações acima citadas. Como exemplo, citam-se o 1,2,4 trimetilbenzeno; 1,2,3 trimetilbenzeno; 1,3,5 trimetilbenzeno, o indano e o naftaleno. Isto pode ser explicado pelo fato destes compostos não terem atingido o equilíbrio entre as fases no momento da coleta da amostra para análise cromatográfica. Os compostos mais solúveis como benzeno e tolueno atingem o equilíbrio mais rapidamente e são seguidos pelo etilbenzeno, xilenos e pelos demais compostos em ordem decrescente de solubilidade. Dentre os compostos analisados, o propilbenzeno e o indano são os compostos que apresentam os maiores desvios dos resultados experimentais em relação aos resultados calculados (veja relação água/gasolina = 100000 onde eles apresentam-se bem abaixo do que o calculado).



FIGURA 4.4 - Concentrações aquosas dos compostos da gasolina calculadas (linhas: Eq. 2.39; g =1) e obtidas experimentalmente(símbolos) em função do aumento da proporção volumétrica água/gasolina.

Em misturas de gasolina-etanol-água, contudo, a solubilidade de um composto é uma função da fração molar do etanol na fase orgânica (gasolina). A fração molar do composto oxigenado na extração foi uma função da porcentagem volumétrica do etanol na gasolina e função da proporção volumétrica gasolina oxigenada/água usada na extração.

Os resultados apresentados na Figura 4.5 mostram um aumento curvilíneo nas concentrações aquosas dos compostos em função do aumento do percentual volumétrico de etanol. A porcentagem dos compostos na gasolina oxigenada é menor do que na gasolina pura, pois a porcentagem volumétrica total dos compostos decresce com a adição de 10 ou 20% de etanol à gasolina. Apesar disso, mesmo nos experimentos contendo pequenas frações de etanol na fase aquosa, por exemplo, de apenas 0,000002, obteve-se para todos os compostos, concentrações aquosas superiores às concentrações aquosas na gasolina pura (veja por ex. Tabelas 4.3 e 4.4). Os resultados experimentais das concentrações aquosas dos compostos estudados na gasolina com 20% de etanol foram maiores do que os resultados experimentais das concentrações aquosas em gasolina pura por um fator de 1,2 a 1,4 para o benzeno, tolueno, etilbenzeno, pxileno, o-xileno, propilbenzeno, 1,2,4 trimetilbenzeno, 1,2,3 trimetilbenzeno e indano. Para o 1,3,5 trimetilbenzeno e para o naftaleno este fator foi de 2,3 e 2,5.

Para melhor visualização da Figura 4.5, optou-se por plotar apenas 6 das proporções de etanol estudadas variando de 0,001 a 0,2. Para cada composto ajustou-se os resultados por uma curva exponencial de tendência da forma $y = e^x$. Observa-se neste gráfico que o tolueno, com o aumento da fração volumétrica de etanol na gasolina, foi o composto que apresentou o maior aumento da concentração aquosa. Nota-se que o aumento da concentração aquosa é diferenciada para cada composto em função de sua porcentagem na gasolina e de sua solubilidade aquosa.

A análise deste gráfico e dos outros apresentados na Figura 4.6 mostra que o efeito do cosolvente na sorção/partição dos compostos não parece mudar de uma relação logarítmica para uma relação linear como o estudo apresentado por BANERJEE e YALKOWSKY (1988) em $0,1 \le f_c \le 0,2$. O que se verifica é que o efeito cosolvência do etanol nos ensaios de equilíbrio em lote só é melhor observado em proporções volumétricas gasolina/água menor do que 1:10, ou seja, quando a fração do etanol na fase aquosa é maior do que 0,01.



FIGURA 4.5 - Concentrações aquosas dos compostos da gasolina obtidas experimentalmente (símbolos) com o aumento da fração volumétrica de etanol. As linhas tracejadas são curvas exponenciais de tendência ajustadas aos resultados.

Os resultados dos ensaios com gasolina oxigenada são apresentados na Figura 4.6 em gráficos que relacionam a concentração aquosa dos compostos para diferentes proporções volumétricas água/gasolina oxigenada. Nas proporções volumétricas água/gasolina oxigenada estão incluídas as respectivas frações de etanol na fase aquosa, igual a 0,1; 0,2; 0,01; 0,02; 0,0001; 0,0002; 0,00001; 0,00002 e 0,000001.



FIGURA 4.6 - Concentrações aquosas calculadas (linhas; Eq. 2.40 combinada com Eq. 2.39) e observadas (símbolos) dos compostos da gasolina oxigenada (símbolos) vs. aumento da proporção volumétrica gasolina oxigenada/água. A potência de cosolvência (s) varia de 3.7 to 6 (Tabela 4.5); f_{c,1} = 0,1; 0,2; f_{c,10} = 0,01; 0,02; f_{c,100} = 0,001; 0,002; f_{c,100} = 0,0001, etc.).

Observa-se em relações menores de água/gasolina oxigenada que a concentração aquosa de benzeno é mais alta do que os outros compostos, com exceção do tolueno cuja fração mássica na gasolina era maior do que a do benzeno. Em relações maiores a concentração aquosa do benzeno torna-se menos importante. Nestas relações as concentrações aquosas dos compostos menos solúveis, como é o caso do 1,2,4 trimetilbenzeno é maior e mais relevante no estudo de contaminação de águas subterrâneas.

Comparando-se as Tabelas 4.3 com a 4.4 pode-se observar um aumento na concentração aquosa (proporção gasolina/água igual a 1:10) do tolueno de 128% variando de 56,07 a 71,66 mg/L e um aumento de 467% para o 1,2,4 trimetilbenzeno variando de 0,69 a 3,22 mg/L quando adicionado 20% de etanol na gasolina. Conforme o comportamento esperado na gasolina oxigenada, os compostos orgânicos da gasolina que possuem mais baixas solubilidades aquosa tiveram os maiores aumentos na concentração aquosa. Constata-se que em proporções de gasolina/água maiores (1:100000) a diferença percentual é ainda maior entre a concentração aquosa do composto da gasolina pura e da gasolina com 20% de etanol para compostos menos solúveis e, menor para os compostos mais solúveis. Por isso, quando um alto conteúdo de etanol está presente na fase aquosa, os compostos da gasolina, que geralmente têm pouca importância, podem representar um alto risco em relação à contaminação da água subterrânea.

4.3.4 POTÊNCIA DE COSOLVÊNCIA DOS COMPOSTOS ESTUDADOS EM MISTURAS DE GASOLINA-ETANOL-ÁGUA

As concentrações aquosas medidas nos ensaios de equilíbrio em lote para dez dos compostos estudados, em misturas de gasolina-etanol-água são plotadas na Figura 4.7 em escala logarítmica em função da fração de etanol na fase aquosa iguais a 0,001; 0,002; 0,01; 0,02; 0,1 e 0,2.

A natureza log-linear dos pontos é consistente com a solução teórica em misturas de solventes binários (Eq. 2.40). A regressão logarítmica de C_i^m em função da fração de etanol na fase aquosa (f_c) mostrou um coeficiente alto de correlação para a maioria dos compostos ($0,97 \le r^2 \le 0,99$), indicando o alto grau de correlação dos dados medidos (log C_i^m) em função da fração volumétrica de etanol. Contudo, para outros compostos como para o 1,2,4 trimetilbenzeno, 1,3,5 trimetilbenzeno e naftaleno, observou-se uma dispersão maior dos dados assim como, um menor coeficiente de correlação ($0,87 \le r^2 \le 0,91$). A inclinação destas curvas, ou seja, o coeficiente angular determinado através do log da concentração aquosa dos compostos em função da fração do cosolvente corresponde à potência de

cosolvência (σ) de cada composto. Os resultados obtidos estão muito próximos aos valores publicados por POULSEN et al. (1981) que são apresentados na Tabela 4.5. Os valores obtidos de σ obtidos foram 2,96; 3,58; 5,26; 4,65; 4,54; 4,78 e 4,97 para benzeno, tolueno, etilbenzeno, p-xileno, o-xileno, 1,2,3 trimetilbenzeno e indano, respectivamente (Figura 4.7). A potência de cosolvência (σ) foi analisada através do programa de regressão linear contido no programa EXCEL.



FIGURA 4.7 - Concentrações aquosas medidas dos compostos da gasolina em misturas gasolina-etanol-água. As frações volumétricas de etanol medidas são iguais 0,001; 0,002; 0,01; 0,02; 0,1 e 0,2.

A Figura 4.8 mostra os valores de (σ) em função do coeficiente de partição águaoctanol para o benzeno, tolueno, etilbenzeno, p-xileno, o-xileno, 1,2,3 trimetilbenzeno e indano, como proposto por MORRIS et al. (1988, Eq. 2.43). A partir deste gráfico, os valores a e b foram determinados através de regressão linear. Substituindo os valores de a e b na Equação 2.43, obtém-se a equação para (σ) no sistema água-gasolina-etanol:

$$\mathbf{s} = 1,68 \log K_{ow} - 0,55 \tag{4.1}$$



FIGURA 4.8 - Relação entre os valores de (s) em função do coeficiente de partição águaoctanol para o benzeno, tolueno, etilbenzeno, p-xileno, o-xileno, 1,2,3 trimetilbenzeno e indano, como proposto por MORRIS et al. (1988, Eq. 2.43).

Como o coeficiente de correlação foi baixo, sugere-se a não utilização da expressão anteriormente descrita. A explicação mais evidente de uma correlação ruim é que a relação outrora proposta pelos autores admitia misturas binárias envolvendo apenas etanol e água. A partir dos resultados aqui apresentados, concluiu-se que a correlação não é válida para misturas ternárias, tais como, gasolina, etanol e água.

4.3.5 COEFICIENTE DE PARTIÇÃO GASOLINA-ÁGUA (Ki^{fw}) DOS COMPOSTOS DA GASOLINA ESTUDADOS

A utilização do coeficiente de partição gasolina-água K_i^{fw} é uma outra forma de se expressar o efeito de cosolvência e se investigar este efeito em áreas contaminadas por derramamento de gasolina. Através dos valores de K_i^{fw} pode-se estimar a partição dos contaminantes para a água subterrânea (CLINE et al., 1991). Para o cálculo deste coeficiente é necessário se fazer a análise das duas fases: orgânica e aquosa. Neste estudo analisou-se somente a fase aquosa. A grande quantidade de compostos existentes na gasolina dificulta a análise da fase orgânica. Alguns picos como o do benzeno apresentam-se muito próximos de outros compostos não estudados neste trabalho, ocasionando assim, uma dificuldade na medida da concentração exata deste composto. Para calcular as concentrações dos compostos orgânicos na fase orgânica foi utilizado a fração volumétrica do composto orgânico na gasolina e sua densidade.

Os valores de K_i^{fw} foram determinados pelo uso da Equação 2.44 a uma temperatura de 25 °C nas proporções volumétricas gasolina oxigenada/água de 1:0,4; 1:1; 1:2; 1:4; 1:10; 1:20; 1:100; 1:200; 1:1000; 1:2000; 1:10000; 1:20000; 1:1000000 e 1:10000000. A partir da Eq. 2.45 foram calculados os valores de K_s^{fw} utilizando-se os fatores de cosolvência encontrados na análise experimental (item 4.3.4) e os valores listados na Tabela 4.5. Os resultados são apresentados na Figura 4.9 e a Tabela de cálculo encontra-se no Apêndice 2.



FIGURA 4.9 - Coeficiente de partição calculados (linhas; Eq. 2.45) e observadas (símbolos) dos compostos orgânicos da gasolina oxigenada em função da fração volumétrica de etanol na fase aquosa.

As simulações são concordantes com as observações de BANERJEE e YALKOWSKY (1988) e LI et al. (1994) de relação linear para pequenas concentrações de etanol na fase aquosa. Observa-se que os compostos com mais alta solubilidade, o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno e o p-xileno apresentam um aumento maior no coeficiente de partição do que os outros compostos em frações volumétricas de etanol entre 0,1 e 0,2.

4.3.6 ANÁLISE DE ERROS

A análise de erros foi utilizada para avaliar a capacidade relativa do coeficiente de partição gasolina-água (Eq. 2.44) e do modelo log-linear de prever a concentração aquosa dos compostos da gasolina em sistemas gasolina-água e gasolina-etanol-água. Estes erros determinam se o modelo é adequado para analisar os dados experimentais obtidos. O procedimento utilizado para analisar os erros foi descrito no Capítulo 3.5.3 e os erros analisados foram: a inclinação e a precisão nos quais 100% representa uma previsão perfeita.

Os erros analisados foram obtidos a partir das Equações 3.3 e 3.5 e estão listados na Tabela 4.6. Os resultados mostraram que a utilização da Eq. 2.44 e do modelo log-linear apresentaram bons resultados para a inclinação. Os valores de precisão apresentaram-se mais elevados. Os dados de fração mássica do composto na gasolina utilizados para se calcular a concentração aquosa do composto segundo o modelo log-linear foram obtidos a partir dos resultados experimentais de análise cromatográfica da gasolina. Assumiu-se que todo o etanol estava presente na fase aquosa.

Dos resultados obtidos da análise de erros, concluiu-se que tanto o coeficiente de partição gasolina-água como o modelo log-linear são bastante adequados para serem aplicados no cálculo de concentrações aquosas de compostos orgânicos em sistemas gasolina-água e gasolina-etanol-água, principalmente devido à sua simplicidade.

	Incli	nação (%)	Precisão (%)		
Gasolina	pura	pura com etanol		com etanol	
Benzeno	133,49	128,76	226,04	214,46	
Tolueno	123,84	116,87	201,72	182,06	
Etilbenzeno	139,29	162,98	239,54	288,78	
p-xileno	123,52	134,76	200,86	229,06	
o-xileno	115,58	124,47	178,13	203,40	
Propilbenzeno	153,84	153,31	270,71	269,63	
1,2,4 Trimetilbenzeno	135,37	135,42	230,49	230,61	
1,2,3 Trimetilbenzeno	123,55	128,70	200,93	214,23	
1,3,5 Trimetilbenzeno	136,35	141,38	232,79	244,23	
Indano	148,66	150,72	259,99	264,30	
Naftaleno	166,81	131,26	296,08	220,66	
Hexeno	207,66	147,97	365,89	258,54	

Tabela 4.6 - Erros analisados para as concentrações aquosas previstas de 12 compostos orgânicos da gasolina em sistema gasolina-água e gasolina-etanol-água.

4.4 DISSOLUÇÃO DA GASOLINA NOS ENSAIOS EM COLUNAS

Durante a remediação de um aqüífero, sabe-se que a taxa de dissolução do NAPL muda de acordo com a massa do NAPL e, conseqüentemente, a área da superfície específica diminui com o tempo. Sendo assim, os ensaios de dissolução em colunas em regime transiente buscam descrever a mudança na taxa de transferência de massa ao longo do tempo e com isso prever a eficiência de técnicas de remediação como o bombeamento. Os resultados destes ensaios são descritos ao longo deste capítulo.

4.4.1 SATURAÇÃO RESIDUAL

A discussão apresentada neste item ilustra a importância da distribuição do NAPL, mais especificamente, da gasolina, nas taxas de dissolução. Espera-se que o NAPL, quando distribuído como glóbulos grandes e amorfos, esteja exposto à áreas superficiais muito menores do que como glóbulos esféricos ocupando um espaço do poro. Este trabalho não teve o objetivo de caracterizar a forma e o tamanho dos diferentes glóbulos dentro do solo arenoso estudado, no entanto, foi possível identificar distintos comportamentos relacionados à saturações residuais diferentes. Como a saturação residual está intimamente ligada à distribuição dos poros, conclui-se que este é um dos fatores que influencia as taxas de dissolução da gasolina, seja ela pura ou oxigenada.

A saturação residual inicial por gasolina, dentro de cada coluna contendo solo arenoso, foi calculada a partir do volume retido de gasolina dividido pelo volume de poros. A massa de gasolina retida foi calculada por balanço de massa entre a introduzida na coluna e a que saiu da mesma na fase de contaminação das amostras. A Tabela 4.8 lista as características de cada coluna ensaiada e os valores dos parâmetros calculados incluindo a saturação residual média relativa à fase orgânica (S^0), o volume de gasolina retido no solo e os valores de saturação residual da gasolina sem etanol. Julgou-se necessário calcular as saturações residuais da gasolina sem etanol, já que este é altamente solúvel em água e em poucos minutos deixa a fase orgânica residual. Pode-se observar distintas saturações residuais em todas as colunas, independentemente da proporção de etanol adicionado à gasolina.

Os cálculos dos parâmetros apresentados na Tabela 4.7 foram feitos de acordo com as Equações 4.2 a 4.12 apresentadas abaixo, utilizando o valor de massa específica dos sólidos obtida no item 3.1 e igual a 2,68 g/cm³:

$$\boldsymbol{r} = \frac{(M_{filtro} + M_{solo} + M_{água})}{V}$$
(4.2)

$$\mathbf{r}_{d} = \frac{(M_{filtro} + M_{solo})}{V} \tag{4.3}$$

$$w = \frac{\boldsymbol{r}}{\boldsymbol{r}_d} - 1 \tag{4.4}$$

$$S_r^w = \frac{\boldsymbol{r} \, \boldsymbol{r}_s \, w}{\left[\boldsymbol{r}_s(1+w) - \boldsymbol{r}\right] \boldsymbol{r}_w} \tag{4.5}$$

$$S_r^g = \frac{V_{injetado}^g}{V_v}.$$
(4.6)

$$n = \frac{e}{(1+e)} \tag{4.7}$$

$$\boldsymbol{q} = \frac{V_{retido}^{g}}{V} \tag{4.8}$$

$$n_e = n - \boldsymbol{q} \tag{4.9}$$

$$e = \frac{\boldsymbol{r}_s * (1+w) - \boldsymbol{r}}{\boldsymbol{r}}$$
(4.10)

$$V_{v} = \frac{\frac{M_{água}}{r_{água}}}{S_{r}^{w}}$$
(4.11)

$$S^{0} = \frac{\boldsymbol{q}}{n}$$
 ou $S^{0} = \frac{V_{retido}^{g}}{V_{v}}$ (4.12)

Coluna	1	2	3	4	5	6	7	8
Teor de etanol na gasolina [-]	0	0 0,10		0,20		0,30		
V [cm ³]	423,9	438,0	427,4	433,3	436,7	431,1	436,6	432,5
Տ ^w , [%]	95,9	90,9	93,3	95,6	80,3	93,4	92,9	92,9
V _g retido [cm ³]	54,99	28,45	44,18	39,14	49,85	47,00	52,49	62,65
V _g * retido [cm ³]	54,99	28,45	39,76	35,22	39,88	37,60	36,74	43,85
Տ ^ց , [%]	53,8	34,9	52,7	53,7	67,8	53,1	49,5	66,3
n [-]	0,416	0,431	0,431	0,433	0,437	0,436	0,437	0,428
¶[-]	0,130	0,065	0,093	0,081	0,091	0,087	0,084	0,101
n _e [-]	0,286	0,366	0,338	0,352	0,346	0,349	0,353	0,326
e [-]	0,71	0,76	0,76	0,76	0,78	0,77	0,78	0,75
V _v [cm ³]	176,14	188,65	184,11	187,68	190,83	188,16	190,71	185,06
S ⁰ [-]	0,312	0,151	0,240	0,209	0,261	0,250	0,275	0,339
S ^{0*} [-]	0,312	0,151	0,216	0,188	0,209	0,200	0,193	0,237

TABELA 4.7 - Característica dos ensaios em coluna após contaminação.

V = volume da coluna; S_r^w = grau de saturação do solo por água; V_g retido = volume de gasolina residual na coluna; V_g^* retido = volume de gasolina residual na coluna sem a presença do etanol; S_r^g = grau de saturação do solo por gasolina; n = porosidade total; θ = porcentagem volumétrica dos poros preenchidos por gasolina sem etanol; n_e = porosidade efetiva; e = índice de vazios; Vv = volume de vazios; S^0 = saturação residual do solo por gasolina; S^{0*} = saturação residual do solo por gasolina sem a presença do etanol.

Observa-se na Tabela 4.7 que a coluna 1, contaminada com gasolina pura, é a que apresenta maior saturação residual. Os resultados dos ensaios realizados na coluna 2 foram descartados das análises pelas seguintes razões : a) a coluna de solo apresentou um grau de saturação por gasolina de 0,35 bem abaixo do que os encontrados nas outras colunas que variaram de 0,50 a 0,68; b) a saturação residual encontrada nesta coluna foi bem mais baixa do que a da coluna 1, sendo que ambas foram contaminadas com gasolina pura.

As colunas 3 e 4 contaminadas com gasolina com 10% de etanol e as colunas 5 e 6 com gasolina com 20% etanol apresentaram uma saturação residual média igual a 0,20. As colunas 7 e 8 por serem contaminadas com gasolina oxigenada contendo 30% etanol, deveriam apresentar as menores saturações residuais, já que o etanol aumenta a mobilidade da gasolina fazendo com que a mesma se desloque mais facilmente através do meio poroso.

O valor médio de saturação residual encontrado de 0,21 é semelhante aos das colunas 3,4,5, e 6, mas cerca de 30% inferior aos valores obtidos com gasolina pura (coluna 1).

As medidas de saturação residual relativa à gasolina pura estão discordantes dos resultados encontrados por BICALHO (1997) que variam de 14 a 15%. A autora trabalhou também com ensaios em coluna utilizando gasolina como contaminante, sendo que o material arenoso utilizado foi a areia tipo Ottawa (ASTM C778-91; $d_{50} = 0,39$ mm), classificada como areia média.

Uma comparação da saturação residual da gasolina nas areais tipo Ottawa com as encontradas nos solos arenosos utilizados neste trabalho ($d \le 0,4$ mm) indica que a distribuição dos grãos e o tipo de solo influenciam no comportamento observado, mesmo que este solo esteja deformado. O solo residual do arenito Botucatu, presente em grande extensão no Brasil, apresenta características distintas de adsorção e retenção de compostos orgânicos (por forças de capilaridade e eletroquímicas) quando comparado com as areias tipo Ottawa (presentes no Canadá e Estados Unidos). O solo proveniente do arenito Botucatu possui uma porcentagem maior de óxido e hidróxido de ferro e alumínio que por vezes age como cimento na matriz do solo e diminui, por conseguinte, o volume de poros passíveis de serem percolados por água. Conseqüentemente, os pequenos glóbulos de gasolina retidos no meio poroso se tornam inacessíveis e requerem maior tempo para total dissolução. Outro fator a ser apresentado, diz respeito à cargas superficiais positivas presente na superfície dos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio que, juntamente com as cargas negativas já presente nos solos, poderiam vir a aumentar a capacidade de retenção de compostos orgânicos polares.

POWERS (1992) fez uma comparação das saturações residuais com "*styrene*" em diferentes tipos de solos (areia tipo Ottawa, Wagner Mix #1 e Wagner Mix # 2) e obteve resultados que indicaram que a distribuição granulométrica influencia na quantidade de NAPL retido. Maiores volumes de NAPL são mais facilmente retidos em meio poroso graduado do que em meio poroso uniforme (que tem o mesmo tamanho médio dos grãos).

Os resultados obtidos no presente trabalho são insuficientes para traçar qualquer conclusão com relação aos efeitos do tipo de solo na saturação residual da gasolina. Será necessário que em trabalhos posteriores se faça uma comparação da saturação residual com gasolina em diferentes tipos de materiais. Outro fator que pode corroborar na alta saturação

residual encontrada é o fato das colunas não estarem totalmente saturadas como se havia previsto. Nota-se na Tabela 4.7 que o grau de saturação por água obtido no início dos ensaios variou de 0,80 a 0,96. Infelizmente não foi possível estimar com precisão qual o nível máximo de saturação por água foi atingido nas colunas, já que após esta determinação as amostras permaneceram três dias saturadas em repouso e depois bombeou-se vários volumes de poros de água deaerada na coluna.

4.4.2 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO AQUOSA EM EQUILÍBRIO DE FASES ENVOLVENDO ÁGUA E GASOLINA

Os ensaios de dissolução em colunas foram realizados, entre outros objetivos, para se verificar a validade da hipótese de equilíbrio local para os processos de transferência de massa entre as fases aquosa e orgânica e para se verificar como a taxa de dissolução da gasolina muda ao longo do tempo. Durante estes ensaios, contudo, o fluxo de água ao longo das colunas permaneceu constante durante um longo período de tempo e só foi modificado nos últimos dias para permitir uma maior dissolução dos compostos. Os resultados obtidos no início dos ensaios (condição de equilíbrio) foram comparados com os dados calculados pela equação de Raoult (Eq. 2.39). Nesta etapa, as taxas de dissolução observadas atingem o regime permanente¹⁷, antes de haver uma mudança na área interfacial da gasolina.

Como se visava no início comparar os resultados obtidos experimentalmente com os calculados pela equação de Raoult (Eq. 2.39), calculou-se as concentrações aquosas dos 12 compostos orgânicos estudados, em equilíbrio de fases (na saturação), antes do início dos ensaios. As concentrações aquosas calculadas pela lei de Raoult foram comparadas com as obtidas a partir dos ensaios de dissolução em colunas e são apresentadas na Figura 4.10. A regressão potencial dos dados mostrou um alto coeficiente de correlação ($r^2 = 0.97$) o que indica uma boa concordância dos resultados experimentais com os calculados. Com exceção do naftaleno, todos os outros compostos apresentaram concentrações aquosas maiores do que as calculadas pela Eq. de Raoult. Estas discrepâncias nos resultados obtidos podem ser atribuídas à interações não ideais na fase orgânica entre os compostos da gasolina, resultando em coeficientes de atividade diferentes de 1.



FIGURA 4.10 - Concentração dos compostos da gasolina na fase aquosa em equilíbrio com a fase orgânica (gasolina) prevista pela lei de Raoult (Eq. 2.39). A linha azul mostra a regressão dos dados em escala log.

4.4.3 DISSOLUÇÃO AO LONGO DO TEMPO DOS COMPOSTOS DA GASOLINA

Geralmente pode-se distinguir dois cenários diferentes de contaminação por derramamento de gasolina em subsuperfície: a desorção, limitada pela difusão, de compostos orgânicos sorbidos nos domínios intrapartículas do meio poroso (aqüífero) ou agregados do solo e a dissolução de contaminantes da fase residual, retidos em forma de glóbulos. Os dois cenários diferem-se significantemente em suas características de liberação do contaminante e nas taxas envolvidas de transferência de massa. No caso de dissolução da fase residual, a concentração em equilíbrio de fases é alcançada depois de pequenas distâncias de fluxo através da zona de NAPL (períodos de tempo pequenos) (GRATHWOHL, 1998).

Os resultados experimentais dos ensaios de dissolução em colunas consistem das concentrações efluentes da fase aquosa em função do tempo ou em função do volume de poros de água efluente da coluna. Neste caso, um volume de poro é definido com a relação entre o volume total de vazios e o volume da coluna. Os resultados experimentais obtidos nas oito colunas ensaiadas são apresentados nas Figuras 4.10, 4.11, 4.12 e 4.13.











gasolina mais 30% etanol. Comportamento da concentração aquosa ao longo do tempo.

aquosa ao longo do tempo.

Observa-se nas Figuras 4.11, 4.12, 4.13 e 4.14 um aumento nas concentrações aquosas efluentes da coluna nos primeiros minutos do ensaio quando então o fluxo de água atinge o comportamento de regime permanente. A partir deste ponto, já em regime transiente, ocorre um decréscimo da massa de gasolina residual e uma mudança conseqüente na área interfacial dos glóbulos. As concentrações aquosas efluentes da coluna diminuem em várias ordens de magnitude para os compostos mais solúveis como benzeno e tolueno, o que resulta em uma mudança da composição inicial da gasolina. Como os compostos mais solúveis vão sendo dissolvidos e ocorre uma alteração na composição da gasolina, as concentrações aquosas dos outros compostos aumentam e decaem mostrando uma nítida flutuação na curva (veja entre 30° e 40° dias). Outro ponto a ressaltar é a quebra nítida na concentração aquosa dos compostos no $92^{\underline{0}}$ dia quando a velocidade de fluxo d'água nas colunas foi reduzida de 0,78 ml/min. para 0,39 ml/min. Esta mudança na velocidade de fluxo teve como objetivo mobilizar os glóbulos de gasolina que poderiam estar mais dispersos na areia. Por isso, houve um aumento sensível nas concentrações aquosas de todos os compostos. Comparando-se as Figuras 4.11 e 4.12, observa-se que o benzeno apresentou um decréscimo de concentração no 15 dia de 47,70 para 0,46 mg/L na gasolina pura e de 61,70 para 0,11 mg/L na gasolina com 10% de etanol. O tolueno apresentou um decréscimo ainda mais rápido de 51,84 para 0,68 mg/L na gasolina pura e de 102,48 para 0,03 mg/L na gasolina com 10% de etanol.

A Figura 4.15 ilustra a redução da massa de cada composto em relação a sua massa inicial na gasolina residual e em função do tempo. Observa-se nesta figura que em todos os ensaios, seja com gasolina ou com gasolina oxigenada com diferentes proporções de etanol, o benzeno foi o primeiro composto a sofrer uma redução de massa, o segundo foi o tolueno seguido depois pelo etilbenzeno.

As Figuras 4.16a e 4.16b apresentam uma comparação entre a redução individual de massa de cada composto nos ensaios envolvendo gasolina pura (coluna 1), gasolina + 10% etanol (coluna 4); gasolina + 20% etanol (coluna 6) e gasolina + 30% etanol (coluna 8). A maior redução de massa, para todos os compostos, foi constatada nos ensaios de dissolução em colunas envolvendo gasolina com 20% etanol (coluna 6).







FIGURA 4.16a - Resultados dos ensaios de dissolução em colunas. Gráfico variação da massa/massa inicial de 6 compostos ao longo do tempo em quatro tipos de colunas : com gasolina pura; com gasolina com 10% de etanol; com gasolina com 20% etanol; com gasolina com 30% de etanol.



FIGURA 4.16b - Resultados dos ensaios de dissolução em colunas. Gráfico variação da massa/massa inicial de 6 compostos ao longo do tempo em quatro tipos de colunas : com gasolina pura; com gasolina com 10% de etanol; com gasolina com 20% etanol; com gasolina com 30% de etanol. A Figura 4.17 mostra a relação entre redução de massa percentual dos compostos da gasolina estudados no final dos ensaios envolvendo gasolina pura (coluna 1), gasolina + 10% etanol (coluna 4); gasolina + 20% de etanol (coluna 6) e gasolina + 30% de etanol (coluna 8). Da análise das Figuras 4.14, 4.15 e 4.16 observa-se que o indano e o etilbenzeno foram os compostos que sofreram maior redução de massa ao longo de 113 dias de ensaio. Em contrapartida o propilbenzeno e o hexeno foram os que tiveram a menor redução de massa.



FIGURA 4.17 - Comparação da redução percentual de massa dos compostos da gasolina ao final do ensaio de dissolução em colunas.

Dos resultados dos ensaios que foram conduzidos com velocidade de fluxo de água abaixo de 1m/dia através das zonas com gasolina residual, pôde-se observar que o equilíbrio dos compostos mais solúveis como o benzeno, tolueno e etilbenzeno foi alcançado depois de tempos de contato entre a fase orgânica (gasolina) e a água, de 30 minutos e 202 minutos, nos ensaios em coluna com gasolina pura e com gasolina + 10% de etanol, respectivamente.

A escala de tempo de permanência do contaminante no meio poroso necessária para se prever uma remediação local, quer seja natural (por biorremediação), quer seja por aplicações de técnica de descontaminação, pode ser estimada a partir da velocidade da frente de dissolução ($v_{dissolution}$), que é retardada se comparada à velocidade de fluxo da água (v_a) que sai das colunas. No caso de ensaio de campo v_a corresponde à velocidade de fluxo de água subterrânea. Cabe lembrar que nos ensaios em coluna a velocidade de fluxo de água inicial (na entrada das colunas) é alterada em função da distribuição dos poros e à medida que a gasolina residual é dissolvida. O fator de retardamento médio de dissolução dos compostos é então calculado pela Equação 4.13:

$$R_{f} = \frac{\mathbf{r}_{org} f_{i} S^{o} + C_{i}^{w} (1 - S^{o})}{C_{i}^{w} (1 - S^{o})} \cong \frac{\mathbf{r}_{org} f_{i} S^{o}}{f_{i} \frac{MW_{f}}{MW_{i}} S_{i}^{w} (1 - S^{0})} \cong \frac{C_{i}^{org} S^{o}}{C_{i}^{w} (1 - S^{o})}$$
(4.13)

onde ρ_{org} é a densidade da gasolina, S^o é a saturação residual da gasolina, f_i e C_i^{org} são a fração mássica e a concentração do composto na fase orgânica.

A lei de Raoult se baseia no comportamento de dissolução inicial de uma mistura e em uma descrição acurada do sistema em casos em que a quantidade de NAPL é grande e a dissolução de compostos individuais não afeta a composição do NAPL restante. Contudo, quando o NAPL está disperso em pequeno glóbulos, como é tipicamente encontrado na saturação residual, a dissolução preferencial de um componente específico muda significantemente a composição do NAPL restante. O problema da dissolução do NAPL em sistemas envolvendo fases líquidas em contato contínuo foi descrito por SHIU et al. (1988) e por MACKAY et al. (1991). Em ambos os trabalhos, os autores descrevem aproximações que podem ser usadas quando a porção solúvel é somente uma pequena parte do NAPL (SHIU et al., 1988) ou quando um componente da mistura é muito mais solúvel do que o resto (MACKAY et al.,1991). No entanto, estas aproximações não foram incorporadas no presente trabalho.

Os cálculos de fator de retardamento e tempo de dissolução dos compostos da gasolina nos ensaios em coluna são apresentados na Tabela 4.8. Para estes cálculos foram utilizados os valores de saturação residual por gasolina em quatro colunas (coluna 1, 4, 6 e 8), a concentração de cada composto orgânico na fase aquosa e na fase orgânica tanto na gasolina pura quanto nas gasolinas oxigenadas e a velocidade de fluxo da água ao sair de cada coluna analisada.

iraçao massica	aos comp	ostos orga	inicos da (Jasuilla, a	salulaçau	IESIUNAI	e a velociuaue	s meaia de	an oxnii a	ayua (au	sall uas c		
Coluna 1 (sem etanol)	Etanol	Benzeno	Tolueno I	Etilbenzeno	p-Xileno	o-Xileno	Propilbenzeno	1,3,5 TMB 1	1,2,4 TMB	1,2,3 TMB	Indano	Naftaleno	lexeno
L [cm] = 14,99	fi	0,018	0,083	0,034	0,08	0,015	0,010	0,015	0,072	0,014	0,007	0,0146	0,021
p_{org} [g/ml] = 0,740	C _i w[mg/l]	44,301	52,052	5,585	12,695	2,602	0,494	0,650	3,817	096'0	0,720	0,386	1,331
S° = 0,312	Rf	136,48	535,61	2048,09	2116,70	1936,36	6797,05	7751,40	6335,97	4968,43	3368,47	12718,75	5235,73
v _a [m/dia] = 1,098	_{diss} [dias]	16,45	71,76	281,36	290,87	265,88	939,46	1071.71	875.57	686.06	464,34	1760,08	723,10
Coluna 4	0,10												
L [cm] = 15,32	fi	0,016	0,075	0,031	0,072	0,014	600'0	0,014	0,065	0,013	900'0	0,131	0,019
p_{org} [g/ml] = 0,740	Ci∾[mg/l]	38,763	45,545	4,886	11,108	2,276	0,432	0,568	3,340	0,840	0,630	0,337	1,165
$S^{\circ} = 0,209$	Rf	79,25	311,02	1189,52	1229,17	1124,75	3947,01	4507,14	3679,12	2884,98	1956,18	7385,31	3040,27
$S^{0^*} = 0,188$	Rf *	69,48	272,66	1042,80	1077,56	986,02	3460,17	3951,21	3225,33	2529,14	1714,90	6474,38	2665,28
v_{a} [m/dia] = 1,135	_{diss} [dias]	8,51	37,04	145,19	150,07	137,21	484,64	553,59	451,66	353,90	239,56	06'206	373,02
Coluna 6	0,20												
L [cm] = 15,25	fi	0,014	0,066	0,027	0,064	0,012	0,008	0,012	0,058	0,011	900'0	0,012	0,016
p_{org} [g/ml] = 0,740	Ci∾[mg/l]	34,456	40,485	4,344	9,874	2,023	0,384	0,505	2,969	0,746	0,560	0'300	1,035
$S^{\circ} = 0,250$	Rf	100,12	392,91	1502,63	1552,73	1420,64	4985,67	5688,89	4647,72	3646,53	2471,09	9330,03	3840,70
$S^{0^*} = 0,200$	Rf *	75,12	294,81	1127,47	1165,06	1065,95	3740,90	4268,56	3487,33	2736,11	1854,14	7000,62	2881,79
v_{a} [m/dia] = 1,184	_{diss} [dias]	8,87	38,49	150,77	155,84	142,47	503,15	574,30	468,96	367,67	248,75	942,68	387,31
Coluna 8	0,30												
L [cm] =	fi	0,013	0,058	0,024	0,056	0,010	0,007	0,010	0,050	0,010	0,005	0,010	0,014
p_{org} [g/ml] = 0,740	C _i w[mg/l]	30,149	35,424	3,801	8,604	1,771	0,336	0,442	2,598	0,653	0,490	0,262	1,560
S ^o = 0,339	Rf	153,93	604,08	2310,22	2387,25	2184,23	7665,90	8746,66	7145,74	5606,15	3799,63	14345,40	5904,47
$S^{0^*} = 0,237$	Rf *	93,39	366,52	1401,70	1448,44	1325,26	4651,19	5306,93	4335,59	3401,46	2305,38	8703,90	3582,46
v _a [m/dia] = 1,378	_{aiss} [dias]	9,57	41,20	161,10	166,51	152,24	537,46	613,41	500,91	392,71	265,76	1006,85	413,68

TABELA 4.8 - Parâmetros calculados para análise da dissolução dos compostos orgânicos da gasolina ao longo do tempo. Para os cálculos utilizou-se a oraânicos da dasolina -a saturacão residual e a velocidade média de fluxo de áqua (ao sair das colunas) omnoctor fracão mássica do

O tempo de dissolução em água dos compostos da gasolina foram calculados segundo a seguinte equação:

$$t_{diss} = \frac{R_f L_{coluna} - (v_{a_1} t_1 + v_{a_2} t_2)}{v_{a_3}}$$
(4.14)

As Figuras 4.18 e 4.19 apresentam em forma gráfica, uma análise dos resultados apresentados na Tabela 4.8. Curvas de regressão traçadas a partir dos dados obtidos na Tabela 4.8 apontam que o tempo de dissolução de todos os compostos aumenta em função do aumento da saturação residual do solo por gasolina. Os dados se ajustam bem a uma função potencial do tipo:

$$t_{diss} = a \, (S^{0^*})^{\rm b} \tag{4.15}$$

sendo que S° é o grau de saturação residual do solo por gasolina, considerando que todo o etanol passou para a fase aquosa, **b** = 1,31 e o fator de correlação é igual a 0,91. O coeficiente **a** varia para cada composto da seguinte forma :

Composto	Constante a
Benzeno	70,23
Tolueno	307,0
Etilbenzeno	1203,5
p-xileno	1244,7
o-xileno	1137,3
Propilbenzeno	4021,0
1,2,4 Trimetilbenzeno	3747,6
1,2,3 Trimetilbenzeno	2935,6
1,3,5 Trimetilbenzeno	4575,6
Indano	1987,1
Naftaleno	7533,9
n-Hexeno	3094,8



FIGURA 4.18 - Relação entre tempo de dissolução em água dos compostos orgânicos da gasolina e a saturação residual por gasolina nos ensaios de dissolução em colunas. Dados calculados segundo as Equações 4.13 e 4.14 nas colunas 1, 4, 6 e 8. As linhas representam regressões potenciais dos dados calculados (símbolos).

Constata-se na Figura 4.19 que o tempo de dissolução em água (t_{diss}) de todos os compostos orgânicos da gasolina aumenta linearmente com o aumento do fator de retardamento (R_t). A regressão linear dos dados mostrou um coeficiente alto de correlação para todos os compostos ($r^2 = 1$), indicando o seu alto grau de linearidade. Embora o tempo de dissolução em água dos compostos da gasolina com 30% de etanol tenha sido menor do que o da gasolina pura, fato este que pode ser devido a uma maior saturação residual da coluna 8, as diferenças existentes entre as regressões lineares realizadas no gráfico da Figura 4.19 indicam que há uma mudança no coeficiente angular da reta à medida que a proporção de etanol na gasolina aumenta.



FIGURA 4.19 - Relação entre tempo de dissolução em água dos compostos orgânicos da gasolina e o fator de retardamento nos ensaios de dissolução em colunas. Dados calculados segundo as Equações 4.13 e 4.14 nas colunas 1, 4, 6 e 8. As linhas representam regressões lineares dos dados calculados (símbolos).

As curvas estimadas de dissolução mostradas nas Figuras 4.20 e 4.21 são baseadas na solução analítica da equação de advecção e dispersão (Ogata & Banks, 1961) e representam o comportamento de dissolução na água de cada composto ao longo do tempo:

$$C(x,t) = C_{i,w}^{sat} \left[1 - 0.5 \operatorname{erfc} \frac{\left(x - \frac{\mathbf{v}_a t}{R_f}\right)}{2\sqrt{\frac{(\mathbf{a}_l \mathbf{v}_a)t}{R_f}}} \right]$$
(4.16)

em que $C_{i,w}^{sat}$ é a concentração aquosa do composto em equilíbrio de fases (na saturação); erfc é o erro da função complementar; x é um ponto ao longo da coluna; v_a é a velocidade linear da água; α_i é a dispersividade longitudinal e R_f é o fator de retardamento.

As concentrações aquosas efluentes observadas nos ensaios assemelham-se com aquelas geradas a partir dos valores calculados e apresentados na Tabela 4.8 e usando-se a equação de Ogata & Banks, embora esta equação não quantifique a mudança de massa total da gasolina, e sim a mudança de massa individual de cada componente da mistura. Outro fato a ser acrescentado é que ela também não quantifica a mudança na saturação do solo por água. Neste trabalho esta equação foi usada como uma primeira estimativa do tempo a partir do qual já em regime transiente, ocorre um decréscimo da massa de gasolina residual e uma mudança conseqüente na área interfacial dos glóbulos. Verifica-se nas Figuras 4.20 e 4.21 que as concentrações aquosas efluentes da coluna diminuem em várias ordens de magnitude para os compostos orgânicos mais solúveis como benzeno e tolueno sendo seguidos pelos outros compostos em ordem decrescente de solubilidade.

Em misturas complexas como é o caso da gasolina, o equilíbrio é alcançado em tempos diferentes para cada composto orgânico. Durante o ensaio de dissolução em colunas, nem todo o volume de água está em contato concomitante com a gasolina, ou melhor, após a injeção de pequenos volumes de água o composto mais solúvel tende a se equilibrar mais rapidamente com a água. Consequentemente há um decréscimo inicial maior da massa desse composto na gasolina seguido pelos outros compostos menos solúveis. Isto explica o fato de as concentrações em equilíbrio de fases de alguns compostos não terem sido atingidas, principalmente nos ensaios com gasolina contendo 30% de etanol. O etanol é totalmente dissolvido na água nos primeiros volume de poros do ensaio e isto ocasiona em um decréscimo muito acentuado da massa total de gasolina residual.



FIGURA 4.20 - Comparação dos resultados obtidos e calculados da concentração aquosa efluente da coluna 1 (gasolina pura) em função do tempo. As linhas representam os resultados calculados a partir da equação de Ogata & Banks (1961); os símbolos representam os resultados obtidos nos ensaio (a_L = 5 cm).



FIGURA 4.21 - Comparação dos resultados obtidos e calculados da concentração aquosa efluente da coluna 4 (gasolina com 10% de etanol) em função do tempo. As linhas representam os resultados calculados a partir da equação de Ogata & Banks (1961); os símbolos representam os resultados obtidos no ensaio (aL = 5 cm).

Observa-se nas Figuras 4.20 e 4.21 que os resultados experimentais dos compostos menos solúveis não são bem ajustados às curvas estimadas de dissolução e esta diferença é mais pronunciada na coluna contendo gasolina mais 10% de etanol.

As diferenças existentes entre o ensaio de dissolução em colunas e o ensaio de equilíbrio em lote mostram que no ensaio de equilíbrio em lote, os compostos orgânicos da gasolina foram mantidos em contato contínuo com a água, em diferentes proporções volumétricas gasolina/água. Procurou-se deixá-los em contato por 24h para que o equilíbrio entre fase orgânica e aquosa de todos os compostos orgânicos fosse alcançado. Portanto, naqueles ensaios se verificou uma maior semelhança entre os dados obtidos experimentalmente e os calculados.

As concentrações efluentes mais baixas obtidas ao longo do tempo se deve à redução no tamanho do glóbulo retido no meio poroso e a uma correspondente diminuição na área total de superfície através da qual os fluxos de transferência de massa podem ocorrer. GELLER (1990), IMHOFF et al. (1990) e POWERS (1992) realizaram ensaios de dissolução em regime transiente com fase NAPL pura. Seus resultados também mostram que as taxas de transferência de massa entre fases se torna limitada depois que a saturação do NAPL é substancialmente reduzida.

A concentração aquosa relativamente alta observada para o benzeno depois de 80 dias pode ser atribuída ao efeito *tailing* (de cauda) devido à uma dissolução mais lenta de alguns glóbulos remanescentes contendo benzeno. Os resultados destes ensaios, envolvendo gasolina pura, sugerem que uma adição significante de volume de água pode ser necessária para reduzir sua concentração na fase aquosa até os limites de qualidade de água (10 µg/L).

Nos ensaios com gasolina oxigenada (Figura 4.21), foi observado que a concentração aquosa dos 12 compostos aumentou bastante nos primeiros volumes de poros quando o etanol foi lavado da coluna. Isto foi mais pronunciado para compostos com baixas solubilidades tais como hexano, 1,2,3-trimetilbenzeno e naftaleno como esperado dos resultados dos ensaios de equilíbrio em lote (Figura 4.6).

É difícil se determinar, somente com estes dados, se as pequenas variações no comprimento das colunas e condições de ensaio (com ou sem etanol) são responsáveis pela discrepância entre os dados ou se as diferenças na distribuição dos glóbulos de gasolina também contribuem para os desvios encontrados.

Ao final dos experimentos, com aproximadamente 1000 volumes de poros injetados, ainda existia benzeno e outros compostos, com exceção do tolueno em níveis detectáveis na água que deixava a coluna.

4.4.4 ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS NO SOLO AO FINAL DO ENSAIO DE DISSOLUÇÃO

No final dos ensaios de dissolução as colunas foram desmontadas e foram retiradas pelo menos cinco amostras de solo em profundidades diferentes para determinação da concentração dos compostos da gasolina no solo. A partir da concentração encontrada no solo, determinou-se a massa retida no solo e comparou-se com a massa inicial de cada composto na gasolina.

As Figuras 4.22, 4.23, 4,24 e 4.25 apresentam uma comparação entre a fração mássica de cada composto retida no solo nos ensaios envolvendo gasolina pura (coluna 1), gasolina + 10% de etanol (coluna 4); gasolina + 20% de etanol (coluna 6) e gasolina + 30% de etanol (coluna 8). Constata-se que a coluna com 30% de etanol como já era esperado, apresentou a menor retenção dos compostos orgânicos no solo. Verifica-se que a retenção de compostos com a profundidade é diferenciada para cada coluna. Na coluna 1 houve uma maior retenção no topo da amostra. Nas colunas 4 e 8 a retenção foi maior no meio da amostra e na coluna 6, a retenção foi maior na parte inferior da amostra.

As diferenças apresentadas são provavelmente devido à distribuição aleatória de glóbulos menores que ficaram retidos no meio poroso.

A alta porcentagem de benzeno encontrada em todas as colunas ensaiadas, poderia levantar a hipótese de biodegradação dos compostos da gasolina, já que este composto é menos biodegradável do que o tolueno e o etilbenzeno.

FIGURA 4.23 - Fração mássica dos compostos da gasolina retida no solo ao final do ensaios de dissolução em colunas. Coluna 4.

no solo ao final do ensaios de dissolução em colunas. Coluna 1.



FIGURA 4.22- Fração mássica dos compostos da gasolina retida Benzeno
 Tolueno
 Etilbenzeno p-Xileno o-Xileno 1,3,5-TMB
 1,2,4-TMB
 1,2,3-TMB Hexeno Naftaleno Indano 100 100 80 80 Fração mássica [%] 60 Fração mássica [%] 60 40 40 20 20 15 0 0 4 ~ œ £ 12. 4 15. 14 -0 12 ŝ 4 œ 5 [mɔ] əbsbibnutor Profundidade [cm]

. 0 ĉ






4.5 ENSAIOS ANALÍTICOS

4.5.1 DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL NA ÁGUA (NPOC)

Os resultados dos ensaios para determinação do conteúdo de carbono orgânico total na água (método direto) são apresentados na Figura 4.26. Observa-se no gráfico que os maiores valores são obtidos em 3 horas e 20 minutos de ensaio (0,14 dia), ou seja, depois que foram injetados 1,2 volumes de poros de água. Constata-se que os valores mais altos de carbono orgânico ocorrem em tempos equivalentes às maiores concentrações aquosas dos compostos da gasolina observados nos ensaios em colunas. Depois de 90^o dia, o conteúdo de carbono orgânico total na água chega ao limite da água potável, que deve ser < 2 mg/L.



FIGURA 4.26 - Variação do conteúdo de carbono orgânico dissolvido em água ao longo do tempo no ensaio de dissolução em colunas.

4.5.2 MEDIDA DA TURBIDEZ DA ÁGUA

Os resultados da análise de turbidez da água durante os ensaios de dissolução em colunas são apresentados na Figura 4.27. Constata-se que no início do ensaio os valores de turbidez nas colunas 3 e 4 (com gasolina + 10% de etanol) encontram-se um pouco acima de 1 FNU mas diminuem significativamente com o decorrer do ensaio. A alteração da velocidade de bombeamento de água no final do ensaio ocasionou um aumento da turbidez em todas as colunas ensaiadas.



FIGURA 4.27 - Análise da turbidez da água ao longo do tempo no ensaio de dissolução em colunas.

4.6 ENSAIO DE DIFUSÃO EM SOLOS NÃO SATURADOS

A discussão apresentada neste item ilustra a importância da distribuição do NAPL, mais especificamente, a gasolina na fase gasosa do solo não saturado.

Conforme já descrito no item 3.7 dois cenários diferentes foram utilizados para a contaminação das amostras. No primeiro tipo de ensaio, denominado ensaio 1, utilizou-se uma seringa de vidro Hamilton de 500 μ l para se injetar na base da amostra, 200 μ l de gasolina. No segundo tipo de ensaio, denominado ensaio 2, foi feito a injeção de 200 ml de gasolina no topo da amostra, simulando um derramamento na superfície do terreno.

4.6.1 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MÁXIMA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS NA FASE AQUOSA, NA FASE ORGÂNICA E NA FASE GASOSA

Antes do início dos ensaios de difusão em solos não saturados, foi necessário calcular as concentrações dos 14 compostos estudados na fase aquosa, na fase orgânica e na fase gasosa em equilíbrio, à temperatura de 20 °C. Descreve-se a seguir, as equações utilizadas para o cálculo das concentrações na fase gasosa dos compostos orgânicos da gasolina.

Para um determinado gás, a relação entre a pressão parcial do gás (p), o volume (V), o número kmoles (*n*) e a temperatura (T), é dada pela seguinte equação de estado:

$$pV = nRT \tag{4.15}$$

sendo *n* a relação entre massa e massa molecular do gás e *R* a constante universal dos gases e igual a 8,3144 L kPa mol⁻¹ °K⁻¹.

A partir dos dados de pressão de vapor e massa molecular obtidos da literatura, calculou-se a concentração na fase gasosa de cada composto orgânico da gasolina segundo duas relações : Eq. 4.16 e Eq. 4.17

$$C_{i,g}^{sat} = \frac{p_i^{sat}MW}{RT} \; ; \; p_i^{sat} = x_i p_i^0 \tag{4.16}$$

onde p^{sat} [mol/L] é igual a fração molar do composto na mistura (χ_i) vezes a sua pressão de vapor (p_i^0) [kPa], MW é a massa molecular do composto [mol/L], R é a constante universal dos gases (8,3144 L kPa mol⁻¹ K⁻¹) e T é a temperatura em °K (293,15 = 20 °C).

$$C_{i,g}^{sat} = H C_{i,w}^{sat}$$
(4.17)

sendo que

$$H = \frac{p_i^0 \text{ MW}}{R S_{i,w}^{sat} \text{ T}}$$
(4.18)

onde $S_{i,w}$ é a solubilidade aquosa do composto [mg/L] referente à 20 °C.

Optou-se por calcular a constante de Henry a partir da Eq. 4.18 devido à carência de informações na literatura acerca da temperatura em que esta constante foi determinada. No entanto, quando se calcula o C_g^{sat} a partir da constante de Henry (Eq. 4.17), a interação de um componente com o outro dentro da gasolina não é considerada.

Conforme descrito no Capítulo 2, a constante de Henry é a constante de partição de um composto entre as fases gasosa e aquosa. Para efeito de comparação, apresenta-se na Tabela 4.9 as concentrações de 11 compostos orgânicos da gasolina na fase gasosa obtidas a partir da Equação 4.16 (método 1) e 4.17 (método 2). O isopropilbenzeno, o propilbenzeno e o indano não foram incluídos nestas análises já que suas pressões de vapor referente à temperatura de 20 °C não foram encontradas na literatura.

Na Tabela 4.9 são apresentados também os valores de pressão de vapor e a solubilidade aquosa referente à temperatura de 20 °C, a massa molecular de cada composto obtidos da literatura, a fração molar do composto orgânico na gasolina estudada e a constante de Henry calculada a partir destes dados.

Composto	Pressão de Vapor (Pi ⁰) ¹ [KPa] a 20° C	c i [mol/mol]	Massa ^{2,3} Molecular [g/mol]	S _{i,w} [mg/L] 20°C	C _g ^{sat} [g/m³] Método 1	Н [-]	C _g ^{sat} [g/m³] Método 2
Benzeno	10,1	0,025	78,11	1780,0	8,054	0,18	8,068
Tolueno	2,91	0,097	92,10	515,0	10,710	0,21	10,719
Etilbenzeno	9,37E-01	0,035	106,17	152,0	1,414	0,27	1,416
p-Xileno	8,73E-01	0,081	106,17	198,0	3,094	0,19	3,099
o-Xileno	6,67E-01	0,015	106,17	175,0	0,443	0,17	0,444
1,2,4 Trimetilbenzeno	2,10E-01	0,065	120,19	57,0	0,670	0,18	0,671
1,2,3 Trimetilbenzeno	1,42E-01	0,013	120,19	20,0	0,089	0,35	0,089
1,3,5 Trimetilbenzeno	2,50E-01	0,013	120,19	48,2	0,166	0,26	0,166
Naftaleno	7,20E-03	0,012	128,16	30,0	0,005	0,013	0,005
Hexeno	16,24	0,027	84,17	50,0	14,923	11,23	14,948
Penteno	56,66	0,015	70,13	148,0	25,254	11,03	25,296

TABELA 4.9 - Comparação entre as concentrações dos compostos orgânicos da gasolina na fase gasosa calculadas pela Eq. 4.16 (Método 1) e pela Eq. 4.17 (Método 2).

¹REISEINGER e GRATHWOHL (1996); ²VERSCHWEREN (1996); ³SCHWARZENBACH (1993)

Conforme pode-se observar desta Tabela, o método 1 apresenta uma concentração dos compostos orgânicos na fase gasosa um pouco menor do que o método 2, já que considera a interação entre cada composto da mistura.

Com o escopo de se analisar a distribuição dos compostos orgânicos da gasolina entre as fases aquosa ($C_{i,w}^{sat}$), orgânica ($C_{i,org}^{sat}$) e gasosa ($C_{i,g}^{sat}$) em equilíbrio, foram calculadas as respectivas concentrações em função da fração mássica do composto na gasolina. A Tabela 4.10 apresenta a concentração de 11 compostos da gasolina nas três fases sendo que os dados foram convertidos para a mesma unidade de mg/L.

As concentrações na fase aquosa dos 11 compostos da gasolina foram calculadas segundo a lei de Raoult (Eq. 2.39) para uma temperatura de 20 °C, temperatura esta em que foi realizada o ensaio, e as concentrações na fase orgânica (C_{org}^{sat}), conforme já apresentado na Tabela 4.1, foram calculada da seguinte relação:

$$C_{i,org}^{sat} = \boldsymbol{c}_{i} \left(\frac{\boldsymbol{r}_{gasolina} M W_{i}}{M W_{gasolina}} \right)$$
(4.19)

Composto	C _w sat	Corg	\mathbf{C}_{g}^{sat}
	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
Benzeno	44,301	13320	8,054
Tolueno	50,124	61420	10,700
Etilbenzeno	5,266	25204	1,413
p-Xileno	16,113	59200	3,094
o-Xileno	2,670	11100	0,443
1,2,4 Trimetil- benzeno	3,688	53280	0,669
1,2,3 Trimetil- benzeno	0,255	10508	0,089
1,3,5 Trimetil- benzeno	0,650	11100	0,166
Naftaleno	1,331	10804	0,004
Hexeno	1,331	15348	14,922
Penteno	2,293	7444	25,253

TABELA 4.10 - Comparação entre a concentração dos compostos orgânicos da gasolina na fase aquosa (Eq. 3.29), na fase orgânica (Eq. 4.19) e na gasosa do solo (Eq. 4.16).

A Figura 4.28 apresenta em forma gráfica uma comparação entre a concentração dos compostos nas diferentes fases: gasosa, orgânica e aquosa. Observa-se nitidamente que a concentração dos compostos na fase orgânica é de 2 a 4 ordens de magnitude maior que a concentração na fase aquosa e de 3 a 6 ordens de magnitude maior do que a concentração na fase gasosa. Com exceção do penteno e do hexeno que têm pressão de vapor maior do que todos os outros compostos estudados, a concentração dos compostos na fase aquosa é até 2 ordens de magnitude maior do que a concentração na fase aquosa é até 2



FIGURA 4.28 - Comparação da concentração dos compostos orgânicos da gasolina na fase gasosa, na fase orgânica e na fase aquosa.

4.6.2 CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO EM GASES E EM LÍQUIDOS PARA OS COMPOSTOS ESTUDADOS

Com o objetivo de se determinar o coeficiente de difusão efetivo gasoso nos ensaios realizados foi necessário calcular o coeficiente de difusão em gases para os compostos estudados. A Tabela 4.11 apresenta o resultado dos cálculos dos coeficientes de difusão em gases (D_{ar}) segundo o método FSG (Fuller, Schettler e Giddings) de FULLER et al. (1966) e descrito pela Equação 2.11 mostrada abaixo. Os cálculos foram feitos utilizando-se os valores de pressão atmosférica e temperatura de 293,2 °K, eqüivalente à 20 °C.

$$D_{ar} = \frac{10^{-3} T^{1,75} \sqrt{1/m_{ar} + 1/m_{g}}}{P \left(V_{ar}^{1/3} + V_{g}^{1/3}\right)^{2}}$$

	Massa	Densidade	Vg	D _{ar}
Composto	[g/mol]	[g/cm³]	[cm³/mol]	[cm²/s]
Benzeno	78,11	0,874	89,37	0,087
Tolueno	92,1	0,865	106,47	0,080
Etilbenzeno	106,17	0,867	122,46	0,074
p-Xileno	106,17	0,866	122,60	0,074
o-Xileno	106,17	0,87	122,03	0,074
Propilbenzeno	120,2	0,862	139,44	0,069
1,2,4 Trimetilbenzeno	120,19	0,889	135,20	0,070
1,2,3 Trimetilbenzeno	120,19	0,894	134,44	0,070
1,3,5 Trimetilbenzeno	120,19	0,864	139,11	0,069
Indano	116,16	0,965	120,37	0,074
Naftaleno	128,16	1,15	111,44	0,075
Hexeno	84,17	0,673	125,07	0,075
Penteno	70,13	0,641	109,41	0,082

TABELA 4.11 - Coeficientes de difusão no ar (D_{ar}) dos compostos orgânicos da gasolina calculados pelo método FSG (Eq.2.11) à 20 °C.

¹ VERSCHWEREN (1996)² SCHWARZENBACH (1993); m_{ar} = 28,97 g/mol ; V_{ar} = 20,1 cm³/mol

4.6.3 CARACTERÍSTICAS DAS COLUNAS ENSAIADAS APÓS CONTAMINAÇÃO

A Tabela 4.12 sumariza as características de cada coluna ensaiada e os valores dos parâmetros calculados incluindo a saturação residual relativa à fase orgânica (S^0), o volume de gasolina retido no solo e o volume de vazios do solo.

Os cálculos dos parâmetros apresentados na Tabela 4.12 foram feitos de acordo com as Equações 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 4.10, 4.12, 2.28 e as Equações 4.17, 4.18 e 4.19 apresentadas abaixo, utilizando o valor de massa específica dos sólidos obtida no item 3.1 e igual a 2,68 g/cm³:

$$\boldsymbol{r} = \frac{M}{V} \tag{4.17}$$

$$n_w = \frac{V_w}{V_s} \tag{4.18}$$

$$V_v = V n \tag{4.19}$$

TABELA 4.12 - Característica dos ensaios de difusão em solos não saturados, após contaminação das amostras.

Coluna	1	2
V [cm³]	928,9	920,9
n _w [-]	0,049	0,073
S ^w r [%]	27,2	30,1
Vg injetado [cm ³]	0,20	278,66
V _g retido [cm³]	0,20	272,03
S9 _r [%]	6,62 x10 ⁻²	76,8
n [-]	0,325	0,394
θ[-]	2,15x10 ⁻⁴	0,295
n _e [-]	0,325	0,098
n _g [-]	0,276	0,223
e [-]	0,48	0,65
V _v [cm ³]	302,24	362,72
Sº [-]	6,62 x10 ⁻⁴	0,151

V = volume da coluna; $n_w =$ teor de umidade volumétrico; $S^w_r =$ grau de saturação do solo por água; V_g injetado = volume de gasolina utilizado para contaminação da amostra; V_g retido = volume de gasolina residual na coluna; $S^g_r =$ grau de saturação do solo por gasolina; n = porosidade total; $\theta =$ porcentagem volumétrica dos poros preenchidos por gasolina; $n_e =$ porosidade efetiva; $n_g =$ porcentagem volumétrica dos poros preenchidos por ar; e = índice de vazios; $V_v =$ volume de vazios; $S^0 =$ saturação residual do solo por gasolina.

Pode-se observar diferenças bruscas nas saturações residuais das colunas, já que as mesmas foram contaminadas de forma distintas. No primeiro ensaio, toda a gasolina injetada passou rapidamente para a fase gasosa, devido à sua pequena quantidade. No segundo ensaio, o solo ficou praticamente saturado com gasolina mostrando com isso, uma saturação residual de 0,15.

4.6.3.1 DETERMINAÇÃO DA TAXA DE VOLATILIZAÇÃO E DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO EFETIVO GASOSO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DA GASOLINA - ENSAIO 1

O objetivo do ensaio de difusão em colunas foi determinar a taxa de volatização com o tempo e o coeficiente de difusão efetivo gasoso de 14 compostos orgânicos da gasolina. No entanto, o isopropilbenzeno, o propilbenzeno e o indano não foram incluídos nestas análises já que suas pressões de vapor referente à temperatura de 20 °C não foram encontradas na literatura.

Nos ensaios de difusão em colunas, o fluxo de ar sobre a metade superior do meio poroso começa em t = 0 e a evaporação dos hidrocarbonetos líquidos causa uma frente de evaporação que penetra o material no local $z = \delta$ (t). Quando vários compostos estão presentes na região de equilíbrio, observa-se diferentes zonas de evaporação e velocidades de evaporação individuais. Assume-se que o equilíbrio químico local e a lei de gases ideais sejam válidos tal que a fração mássica da fase gasosa pode ser expressa como uma função da fração mássica da fase líquida.

Os resultados experimentais dos ensaios de difusão em solos não saturados consistem das taxas de volatilização dos compostos orgânicos da gasolina em função do tempo. Os resultados experimentais do ensaio 1 são apresentados na Figura 4.29.

Observa-se nesta Figura um aumento nas taxas de volatilização (massa por unidade de área e de tempo) dos compostos orgânicos da gasolina nos primeiros minutos do ensaio quando então o fluxo difusivo atinge o comportamento de regime permanente. Utilizando-se a parte estacionária da curva (taxa de volatilização constante) pode-se calcular o coeficiente de difusão efetivo gasoso a partir da seguinte relação:

$$F_{stat} = \frac{D_e L}{C_g^{sat}} \left[ng / cm^2 / s \right]$$
(4.20)

onde F_{stat} [M/L²t] é a taxa de volatilização em regime permanente, D_e é o coeficiente de difusão efetivo gasoso [L²/t] e C_g^{sat} é a concentração do composto na fase gasosa [M/L³]. Esta equação nada mais é do que uma redução da Eq. 2.31.

Depois de um determinado tempo, já em regime transiente, ocorre um decréscimo da a fração mássica da gasolina na fase gasosa. As taxas de volatilização diminuem em várias ordens de magnitude para os compostos mais voláteis como o penteno e o hexeno, o que resulta em um aumento na taxa de volatilização dos outros compostos. O tolueno apresenta uma taxa de volatilização maior do que o benzeno por estar em maior porcentagem na gasolina. Observa-se que o oxileno alcança o regime permanente quando o penteno e o hexeno já estão diminuindo. Mais uma vez fica evidente que cada composto tem um tempo de chegada diferente e que a variação da massa total de gasolina com o decréscimo de um componente, altera o comportamento dos compostos menos voláteis. O naftaleno por ser um composto menos volátil só foi detectado tardiamente na extração, depois de 2 horas de ensaio.

O coeficiente de difusão efetivo gasoso é a propriedade química que é responsável principalmente pela volatilização do composto químico de uma camada de solo. De acordo com o modelo de MILLINGTON e QUIRK (1961), o aumento do conteúdo de água diminui significantemente a taxa de volatilização sob qualquer período de tempo.

A partir da análise do gráfico da Figura 4.29 calculou-se os valores dos coeficientes de difusão efetivo dos 11 compostos estudados e os resultados são apresentados na Tabela 4.13.



FIGURA 4.29 - Taxa de volatilização dos compostos da gasolina em função do tempo. Resultados do Ensaio 1

Composto	C _{i,g} ^{sat} [mg/m³]	F _{stat} [ng/cm²/s]	D _{eg} [cm²/s] Medido
Benzeno	8054,59	0,377	5,73E-04
Tolueno	10700,91	0,934	1,07E-03
Etilbenzeno	1413,95	0,735	6,37E-03
p-Xileno	3094,24	0,523	2,07E-03
o-Xileno	443,27	0,193	5,34E-03
1,2,4 Trimetilbenzeno	669,89	0,487	8,89E-03
1,2,3 Trimetilbenzeno	89,34	0,126	1,72E-02
1,3,5 Trimetilbenzeno	166,14	0,266	1,96E-02
Naftaleno	4,66	0,030	7,79E-02
Hexeno	14922,60	2,292	1,88E-03
Penteno	25253,7	3,070	1,49E-03

TABELA 4.13 - Determinação do coeficiente de difusão efetivo gasoso no ensaio com a coluna 1 (Eq. 4.20).

Dados: L [cm] = 12,24; $M_{gasolina}[g] = 0,148$; v [cm/s] = 0,04089 ;w[%] = 0,049; A [cm²] = 75,94; n = 0,325; n_g = 0,276

Conforme relatado no item 2.3.4.1 da revisão bibliográfica, algumas correlações empíricas foram lançadas no sentido de se estimar o coeficiente de difusão efetivo gasoso, na zona não saturada. Neste item foram apresentados seis procedimentos distintos, propostos por PENMANN (1940), MILLINGTON (1959), Modelo 1 e 2 de MILLINGTON e QUIRK (1960), SALLAM et al. (1984) e MOLDRUP et al. (1997) conforme citado na Tabela 2.2 para estimativa deste coeficiente. Para efeitos comparativos os dados calculados são apresentados na Tabela 4.14 juntamente com os dados obtidos experimentalmente.

Para uma melhor visualização dos resultados, apresenta-se na Figura 4.30 um gráfico comparativo entre os coeficientes de difusão efetivo gasoso dos compostos da gasolina calculados segundo os seis procedimentos distintos relatados no último parágrafo e os resultados experimentais calculados pela Eq. 4.20.

Composto	D _{eg} [cm²/s]	D _{eg} [cm²/s]	D _{eg} [cm²/s]	D _{eg} [cm²/s]	D _{eg} [cm²/s]	D _{eg} [cm²/s]	D _{eg} [cm²/s]
	Medido	Penmann (1940)	Millington (1959)	Millington & Quirk (1960) Modelo 1	Millington & Quirk (1960) Modelo 2	Sallam et al. (1984)	Moldrup et al. (1997)*
Benzeno	5,73E-04	1,59E-02	1,57E-02	1,13E-02	1,41E-02	1,53E-02	1,15E-02
Tolueno	1,07E-03	1,45E-02	1,43E-02	1,03E-02	1,28E-02	1,39E-02	1,05E-02
Etilbenzeno	6,37E-03	1,34E-02	1,33E-02	9,56E-03	1,19E-02	1,29E-02	9,69E-03
p-Xileno	2,07E-03	1,34E-02	1,32E-02	9,56E-03	1,19E-02	1,29E-02	9,69E-03
o-Xileno	5,34E-03	1,35E-02	1,33E-02	9,58E-03	1,19E-02	1,29E-02	9,71E-03
1,2,4 Trimetil- benzeno	8,89E-03	1,27E-02	1,25E-02	9,05E-03	1,12E-02	1,22E-02	9,17E-03
1,2,3 Trimetil- benzeno	1,72E-02	1,27E-02	1,26E-02	9,07E-03	1,13E-02	1,22E-02	9,19E-03
1,3,5 Trimetil- benzeno	1,96E-02	1,26E-02	1,24E-02	8,93E-03	1,11E-02	1,21E-02	9,06E-03
Naftaleno	7,79E-02	1,37E-02	1,35E-02	9,77E-03	1,21E-02	1,32E-02	9,90E-03
Hexeno	1,88E-03	1,37E-02	1,35E-02	9,74E-03	1,21E-02	1,31E-02	9,87E-03
Penteno	1,49E-03	1,49E-02	1,47E-02	1,06E-02	1,31E-02	1,43E-02	1,07E-02

TABELA 4.14 - Comparação entre os coeficientes de difusão efetivo gasoso obtidos no primeiro ensaio e os calculados segundo seis métodos distintos publicados na literatura.



FIGURA 4.30 - Gráfico comparativo entre os dados experimentais e os calculados de coeficientes de difusão efetivo gasoso de 11 compostos orgânicos da gasolina - Ensaio 1.

Pela análise da Figura 4.30 observa-se que as equações propostas por MILLINGTON e QUIRK (Modelo 1, 1960) e MOLDRUP et al. (1997) são as que apresentam as melhores estimativas do coeficiente de difusão efetivo dos compostos orgânicos da gasolina. Comparando-se os dados calculados por estes métodos com os medidos, verifica-se que as melhores estimativas são observadas para o 1,2,4 trimetilbenzeno com 1,71% de erro pelo modelo 1 de MILLINGTON e QUIRK (op. cit.) e com 3,10% de erro pelo método de MOLDRUP et al. (op. cit.). O 1,2,3 trimetilbenzeno apresenta 46,59 % de erro pelo método de MOLDRUP (op.cit.) e o 1,3,5 trimetilbenzeno (53,72 %). O benzeno é o composto que apresenta o maior erro (1878%), sendo seguido pelo tolueno (865%) e penteno (610%), segundo o modelo 1 de MILLINGTON e QUIRK (op.cit.). Isto pode ser justificado, pois estes são os compostos que apresentam as maiores concentrações na fase gasosa. O Modelo 2 de MILLINGTON e QUIRK (1960) apresenta uma razoável estimativa dos dados com erros que variam de 34,4 % para o 1,2,3 trimetilbenzeno a 2359 % para o benzeno. Apesar da melhor estimativa entre todos os modelos utilizados, o modelo 1 de MILLINGTON e QUIRK (1960) apresenta-se inadequado para a medida dos coeficiente de difusão efetivo em amostras contendo pequena quantidade de gasolina na fase gasosa.

Observa-se nas relações D_{eg}/D_g dos modelos utilizados que a menor proporção é a do modelo 1 de MILLINGTON e QUIRK (1960) e a do modelo de MOLDERUP et al (1997) com o valor de 0,13 e a maior proporção é a do modelo de PENMANN (1960) com o valor de 0,18. Neste ensaio, o valor de n_g é igual a 0,28 o que resulta em relações D_{eg}/D_g bem semelhantes em todos os modelos utilizados, conforme pode ser observado na Figura 2.8. As diferenças entre os dados calculados seriam maiores se n_g fosse menor.

4.6.3.2 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO NA FASE AQUOSA , NA FASE ORGÂNICA, GASOSO E GASOSO EFETIVO

Utilizando os resultados do ensaio experimental julgou-se apropriado fazer uma comparação entre os coeficientes de difusão na fase aquosa, na fase orgânica e na gasosa.

Os valores de coeficiente de difusão aquoso foram calculados segundo WORCH (1993) pela Equação 2.15 apresentada abaixo :

$$D_{aq} = \frac{3.59 \cdot 10^{-7} T}{h m_s^{0.53}} \qquad [\text{cm}^2/\text{s}]$$

e os valores de coeficiente de difusão na fase orgânica foram calculados pela Equação 4.21 descrita a seguir:

$$D_{org} = \frac{F_{stat} * C_{org}^{sat}}{L} \qquad [\text{cm}^{2}/\text{s}] \qquad (4.21)$$

Os resultados dos valores dos coeficientes de difusão nas fases na fase aquosa, na fase orgânica e na gasosa são apresentados na Figura 4.31.



FIGURA 4.31 - Gráfico comparativo entre os coeficientes de difusão gasoso, gasoso efetivo, na fase orgânica, e aquoso.

Observa-se no gráfico da Figura 4.31 que o coeficiente de difusão efetivo gasoso experimental dos compostos menos voláteis como o 1,2,3 trimetilbenzeno, o 1,3,5 trimetilbenzeno e o naftaleno são mais próximos ao coeficiente de difusão gasoso. O coeficiente de difusão gasoso é de 3 a 4 ordens de magnitude maior do que o coeficiente de difusão na fase orgânica. Para os compostos mais voláteis como o penteno e o hexeno, os coeficientes de

difusão aquoso e na fase orgânica são da mesma ordem de magnitude, para o naftaleno a diferença é de duas ordens de magnitude.

4.6.3.3 DETERMINAÇÃO DA TAXA DE VOLATILIZAÇÃO E DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO EFETIVO GASOSO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DA GASOLINA - ENSAIO 2

Os resultados experimentais do ensaio 2 são apresentados na Figura 4.32. Observase nesta figura uma diminuição nas taxas de volatilização (massa por unidade de área e de tempo) dos compostos orgânicos da gasolina nos primeiros minutos do ensaio quando então o fluxo difusivo atinge o comportamento de regime permanente. Utilizando-se a parte estacionária da curva (taxa de volatilização constante) calculou-se o coeficiente de difusão efetivo gasoso e os resultados são apresentados na Tabela 4.15.

Para efeitos comparativos calculou-se o coeficiente de difusão efetivo propostos por PENMANN (1940), MILLINGTON (1959), Modelo 1 e 2 de MILLINGTON e QUIRK (1960), SALLAM et al. (1984) e MOLDRUP et al. (1997) e comparou-se com os resultados obtidos experimentalmente. Os resultados dos cálculos e os experimentais são apresentados na Tabela 4.16.

A Figura 4.33 ilustra os resultados comparativos entre coeficiente de difusão efetivo propostos segundo seis procedimentos distintos relatados no último parágrafo e os resultados experimentais calculados pela Eq. 4.20.



FIGURA 4.32 - Taxa de volatilização dos compostos da gasolina em função do tempo. Resultados do Ensaio 2.

Composto	C _{i,g} ^{sat} [mg/m³]	F _{stat} [ng/cm²/s]	D _{eg} [cm²/s] Medido
Benzeno	8054,59	5,068	8,02E-03
Tolueno	10700,91	10,474	1,25E-02
Etilbenzeno	1413,95	3,498	3,15E-02
p-Xileno	3094,24	1,129	4,65E-03
o-Xileno	443,27	0,441	1,27E-02
1,2,4 Trimetilbenzeno	669,89	0,130	2,48E-03
1,2,3 Trimetilbenzeno	89,34	0,069	9,78E-03
1,3,5 Trimetilbenzeno	166,14	0,390	2,99E-02
Naftaleno	4,66	0,005	1,44E-02
Hexeno	14922,6	17,159	1,47E-02
Penteno	25253,7	24,483	1,24E-02

TABELA 4.15 - Determinação do coeficiente de difusão efetivo gasoso no ensaio com a coluna 2 (Eq. 4.20)

Dados: L [cm] = 12,75; $M_{gasolina}[g] = 201,3; v [cm/s] = 0,041; w[\%] = 0,073;$

A $[cm^2] = 72,23; n = 0,394; n_g = 0,223$

TABELA 4.16 - Comparação entre os coeficientes de difusão efetivo gasoso obtidos no segundo ensaio e os calculados segundo seis métodos distintos publicados na literatura.

Composto	D _{eg} [cm²/s] Medido	D _{eg} cm²/s] Penmann (1940)	D _{eg} [cm²/s] Millington (1959)	D _{eg} [cm²/s] Millington & Quirk (1960) Modelo 1	D _{eg} [cm²/s] Millington & Quirk (1960) Modelo 2	D _{eg} [cm²/s] Sallam et al. (1984)	D _{eg} [cm²/s] Moldrup et al. (1997)*
Benzeno	8,02E-03	1.85E-02	1.92E-02	1,28E-02	1,68E-02	1,66E-02	1,23E-02
Tolueno	1,25E-02	1.69E-02	1.75E-02	1,16E-02	1,53E-02	1,51E-02	1,12E-02
Etilbenzeno	3,15E-02	1.56E-02	1.62E-02	1,08E-02	1,41E-02	1,40E-02	1,04E-02
p-Xileno	4,65E-03	1.56E-02	1.62E-02	1,08E-02	1,41E-02	1,40E-02	1,04E-02
o-Xileno	1,27E-02	1.56E-02	1.62E-02	1,08E-02	1,42E-02	1,40E-02	1,04E-02
1,2,4 Trimetil- benzeno	2,48E-03	1.48E-02	1.53E-02	1,02E-02	1,34E-02	1,33E-02	9,81E-03
1,2,3 Trimetil- benzeno	9,78E-03	1.48E-02	1.54E-02	1,02E-02	1,34E-02	1,33E-02	9,83E-03
1,3,5 Trimetil- benzeno	2,99E-02	1.46E-02	1.51E-02	1,01E-02	1,32E-02	1,31E-02	9,69E-03
Naftaleno	1,44E-02	1.60E-02	1.66E-02	1,10E-02	1,44E-02	1,43E-02	1,06E-02
Hexeno	1,47E-02	1.59E-02	1.65E-02	1,10E-02	1,44E-02	1,43E-02	1,06E-02
Penteno	1,24E-02	1.73E-02	1,79E-02	1,19E-02	1,56E-02	1,55E-02	1,15E-02



FIGURA 4.33 - Gráfico comparativo entre os dados experimentais e os calculados de coeficientes de difusão efetivo gasoso de 11 compostos orgânicos da gasolina - Ensaio 2.

Pela análise da Figura 4.33 observa-se que as equações de MOLDRUP et al. (1997) e do modelo 1 de MILLINGTON e QUIRK (1960) apresentam resultados muito similares entre si e também as melhores estimativas do coeficiente de difusão efetivo dos compostos orgânicos da gasolina. Ao se comparar os resultados obtidos pelos dois métodos com os resultados experimentais, determinou-se os erros percentuais relativos a cada composto. Verifica-se que as melhores estimativas são observadas para o 1,2,3 trimetilbenzeno com 0,58% de erro pelo método de MOLDRUP et al. (1997) e com 4,34% de erro pelo modelo 1 de MILLINGTON e QUIRK (1960). O penteno apresenta um erro de 3,77% pelo modelo 1 de MILLINGTON e QUIRK (1960) e de 7,24% pelo método de MOLDRUP et al. (1997). O etilbenzeno é o composto que apresenta o maior erro (517%) segundo o método de MILLINGTON (1959).

Constata-se que o comportamento observado nos dois ensaios é afetado pelo conteúdo de gasolina inicial, pelo conteúdo de água e pela temperatura. Como a coluna 2 apresentou uma saturação residual por gasolina igual a 0,15, os modelos de MOLDRUP et

al. (1997) e o modelo 1 de MILLINGTON e QUIRK (1960) foram mais adequados do que no ensaio 1 para a estimativa do coeficiente de difusão efetivo dos compostos orgânicos da gasolina.

Observa-se nas relações D_{eg}/D_g dos modelos utilizados que as menores proporções são a de MOLDERUP et al (1997) e do modelo 1 de MILLINGTON e QUIRK (1960) com o valor de 0,14 e 0,15 respectivamente, e a maior é a de MILLINGTON (1959) com o valor de 0,22.

4.6.3.4 DETERMINAÇÃO DA MASSA DOS COMPOSTOS VOLATILIZADOS NOS ENSAIOS 1 E 2

O comportamento de volatilização como uma função do conteúdo inicial de gasolina pode ser examinado pela consideração da temperatura da sala onde foram realizados os dois ensaios.

A Tabela 4.17 apresenta a fração acumulativa de gasolina volatilizada nos dois ensaios, o primeiro com 0,20 cm³ e o segundo com 216 cm³ de gasolina inicial. A primeira coluna perdeu 76,16 % de gasolina em 5 dias de ensaio, enquanto a segunda perdeu apenas 0,68 %. Constata-se que no ensaio com mais baixo conteúdo de gasolina, os compostos orgânicos se volatilizaram mais rapidamente.

Composto	Fração da massa volatilizada [%] Ensaio 1	Fração da massa volatilizada [%] Ensaio 2
Benzeno	39,78	3,30E-02
Tolueno	46,83	1,49E-02
Etilbenzeno	96,60	3,30E-02
p-Xileno	45,70	1,71E-03
o-Xileno	80,70	3,61E-03
1,2,4 Trimetilbenzeno	71,77	1,18E-04
1,2,3 Trimetilbenzeno	100	5,01E-05
1,3,5 Trimetilbenzeno	100	3,29E-03
Naftaleno	25,47	4,67E-05
Hexeno	100	1,46E-01
Penteno	100	4,39E-01

TABELA 4.17 - Fração da massa volatilizada dos compostos orgânicos da gasolina.

Verifica-se no final do primeiro ensaio que toda a massa do penteno, do hexeno, do 1,2,3 trimetilbenzeno e do 1,3,5 trimetilbenzeno foram volatilizadas. O naftaleno é o composto que apresentou a menor redução de massa nos dois ensaios realizados, permanecendo portanto, por mais tempo no solo.

4.6.4 ESPESSURA DO FILME GASOSO ESTAGNADO

Neste item pretende-se avaliar a espessura do filme gasoso estagnado sobre o solo contaminado por gasolina. Como o fenômeno difusivo ocorre tanto na fase gasosa quanto na fase orgânica, o balanço de massa é feito nessas duas fases. O nível do líquido delimita a região de transferência, portanto, esse nível é uma fronteira. Nesta região, a concentração do soluto estará sempre relacionada à sua pressão de vapor independente do tempo. A difusão ocorre em regime permanente com a variação lenta da superfície de contorno, caracterizando o modelo pseudo-estacionário.

De acordo com a teoria do filme as taxas de dissolução F_b de NAPLs retidos como glóbulos no meio poroso podem ser descritas similarmente à 1^t lei de Fick, como a difusão na interface NAPL/água ou NAPL/vapor, através de um filme, de água ou vapor estagnante, de espessura δ [L] (WEBER, 1972). Portanto, os fluxos em cada filme podem ser avaliados segundo a primeira lei de Fick , que para filme orgânico (Equação 2.50) é:

$$F_{i,o} = \frac{-D_o}{\boldsymbol{d}_o} \Delta C_{i,o} = \frac{-D_o}{\boldsymbol{d}_o} (C_{i,o/w} - C_{i,o})$$

sendo que δ_0 é a espessura do filme na fase orgânica e $D_0 [L^2/T]$ é o coeficiente de difusão na fase orgânica. No filme aquoso (Equação 2.51) o fluxo é definido como:

$$F_{i,w} = \frac{-D_{aq}}{\boldsymbol{d}_w} \Delta C_w = \frac{-D_{aq}}{\boldsymbol{d}_w} (C_{i,w} - C_{i,w/o})$$

onde D_{aq} [L²/T] é o coeficiente de difusão na fase aquosa, C_w e $C_{w,sat}$ [M/L³] denotam as concentrações dos solutos na fase móvel (i.e. aquosa) e na interface respectivamente e δ_w é a espessura do filme na fase aquosa.

Na fase vapor o fluxo é descrito como:

$$F_{i,g} = \frac{-D_g}{\boldsymbol{d}_g} \Delta C_g = \frac{-D_g}{\boldsymbol{d}_g} (C_{i,g} - C_{i,g/o})$$

A partir da análise dos ensaios 1 e 2 calculou-se a espessura do filme na fase orgânica e na fase vapor. Para o cálculo da espessura do filme na fase orgânica utilizou-se o coeficiente de difusão aquoso dos compostos orgânicos e para o cálculo da espessura do filme na fase vapor utilizou-se o coeficiente de difusão efetivo gasoso calculado segundo o modelo 1 de MILLINGTON e QUIRK (1960).

A Tabela 4.18 apresenta a variação da espessura do filme na fase orgânica e na fase vapor para seis compostos orgânicos da gasolina em função do tempo. Os resultados são referentes ao primeiro ensaio de difusão em colunas. Observa-se nos primeiros minutos do ensaio espessuras grandes do filme orgânico e do filme gasoso, quando a concentração dos compostos na fase gasosa é pequena. Quando o fluxo atinge o regime permanente as espessuras dos filmes decrescem e se mantém constantes. Quando as concentrações na fase vapor decrescem (por volta de 7 horas), as espessuras do filme orgânico e do filme orgânico e do filme gasoso voltam a aumentar. Verifica-se com esta variação que uma boa parte da gasolina se difundiu na fase gasosa.

A Tabela 4.19 apresenta os resultados da variação da espessura do filme na fase orgânica e na fase vapor do segundo ensaio. Observa-se nesta tabela que alguns valores de δ_{org} apresentam-se altos mas em geral são estáveis, indicando que o fluxo na fase gasosa é limitado pela resistência à transferência de massa da gasolina. Verifica-se que a concentração dos compostos da gasolina na fase orgânica não muda com o tempo.

Os valores de espessura de filme na fase vapor (δ_g) apresentam-se altos para alguns compostos e se mantém constantes. Ou seja, quase nenhuma gasolina de difundiu na fase vapor. Verifica-se que a difusão na fase vapor altera a composição da gasolina com o tempo e neste ensaio esta mudança acontece depois de 48 horas de ensaio quando a espessura do filme na fase vapor se torna maior. Esta alteração é mais evidente para o hexeno e para o benzeno.

Tempo	Hexeno	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	p-Xileno	o-Xileno	Hexeno	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	p-Xileno	o-Xileno
[horas]	δ _g [cm]	$\delta_{ m org} [m cm]$	δ _{org} [cm]									
0,05	0,30	9,14	13,97	29,68	74,53	50,36	0,24	9,10	55,16	333,80	900,10	794,54
0,43	0,12	0,51	0,36	0,28	0,80	0,85	0,10	0,51	1,43	0,96	9,72	13,43
0,87	0,11	0,47	0,28	0,13	0,35	0,28	0'0	0,47	1,11	1,46	4,25	4,49
1,29	0,18	121,61	57,29	0,14	0,34	0,27	0,14	121,08	226,26	1,58	4,10	4,22
2,65	0,13	0,43	0,21	0,04	0,12	0,06	0,10	0,43	0,83	0,47	1,43	0,89
3,39	0,13	0,41	0,19	0,03	0'0	0,04	0,10	0,41	0,74	0,34	1,11	0,62
4,20	0,24	0,82	0,20	0,05	0,11	0,06	0,19	0,82	0,78	0,58	1,32	1,00
5,32	0,15	0,43	0,53	0,03	0,08	0,03	0,12	0,42	2,11	0,30	0,93	0,48
6,49	0,32	0,55	0,24	0,03	0,10	0,04	0,25	0,55	0,94	0,38	1,16	0,59
7,50	0,22	0,64	0,16	0,02	0,07	0,03	0,17	0,63	0,63	0,27	06'0	0,46
19,14	0,58	1,16	0,24	0,03	0,08	0,03	0,46	1,16	0,96	0,39	0,95	0,46
20,99	0,63	1,42	0,62	0,04	0'0	0,03	0,50	1,41	2,46	0,46	1,05	0,53
22,76	0,63	1,56	0,66	0,05	0,10	0,04	0,50	1,56	2,62	0,57	1,21	0,63
28,82	0,66	1,61	1,15	0,04	0,10	0,03	0,53	1,61	4,52	0,49	1,16	0,55
115,48	57,22	8,59	1,97	0,10	0,17	0,08	45,44	8,56	77,T	1,12	2,02	1,19
140,71	757,34	84,54	9,55	0,37	0,41	0,25	601,48	84,18	37,71	4,16	4,98	3,94
145,79	627,91	83,16	06'6	0,34	0,46	0,20	498,69	82,80	39,10	3,86	5,53	3,18

TABELA 4.18 - Variação da espessura do filme na fase vapor e na fase orgânica em função do tempo de ensaio. Ensaio 1.

Tempo	Hexeno	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	p-Xileno	o-Xileno	Hexeno	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	p-Xileno	o-Xileno
[horas]	δ _g [cm]	$\delta_{ m org} [cm]$	$\delta_{ m org} [cm]$	δ _{org} [cm]	$\delta_{ m org} [m cm]$	$\delta_{ m org}~[m cm]$	δ _{org} [cm]					
0,93	0,14	1,40	0,53	0,59	2,63	0,47	26'0	3,02	7,08	2,70	53,75	25,65
1,54	2,13	4,80	4,78	0,35	5,68	0,84	3,04	7,44	28,99	6,27	101,98	33,39
2,43	5,39	6,82	2,41	0,40	6,05	1,06	6,41	10,07	16,77	5,60	107,78	37,93
3,69	3,62	4,86	3,19	0,47	4,43	0,66	4,58	7,53	20,79	4,51	82,21	29,59
4,65	3,49	7,86	12,14	0,30	5,65	16,23	4,44	11,44	67,01	6,94	101,41	350,89
5,93	5,31	35,48	11,75	0,24	6,37	0,84	6,34	47,39	65,02	7,86	112,81	33,47
6,94	1,14	3,38	2,06	0,41	4,72	0,81	2,00	5,60	14,95	5,34	86,72	32,72
8,61	4,75	12,36	5,30	0,26	6,89	1,12	5,76	17,29	31,70	15,26	121,10	39,16
11,31	3,51	6,12	1,93	0,45	4,90	1,00	4,46	9,17	14,28	4,81	89,70	36,58
23,12	5,25	6,86	3,26	0,41	4,98	0,76	6,27	10,12	21,16	5,40	90'95	31,75
25,02	4,84	6,84	3,84	0,22	5,69	1,46	5,84	10,11	24,17	8,26	102,14	46,08
27,04	5,29	5,36	4,33	0,35	6,50	1,30	6,31	8,18	26,68	6,26	114,89	42,89
29,55	13,51	80,19	2,55	0,30	7,01	1,44	14,85	105,59	17,52	7,00	122,98	45,80
49,74	4,92	9,48	3,09	0,03	4,29	0,87	5,93	13,54	20,28	11,03	79,98	33,98
52,33	10,43	22,07	5,39	0,02	6,11	18,95	11,65	29,93	32,17	11,20	108,69	406,97
103,32	6,61	10,78	4,14	0,24	6,01	0,97	7,68	15,23	25,71	14,96	107,16	36,06
119,59	5,58	10,33	3,69	0,04	4,74	1,15	6,62	14,64	23,37	11,97	87,11	39,73
124,12	7,74	10,16	4,34	0,14	6,17	0,96	8,86	14,42	26,74	13,55	109,65	35,79

TABELA 4.19 - Variação da espessura do filme na fase vapor e na fase orgânica em função do tempo de ensaio. Ensaio 2.

5 MODELAGEM NUMÉRICA DO TRANSPORTE DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

Neste capítulo descreve-se a modelagem numérica utilizada no trabalho para simulação do transporte de hidrocarbonetos na zona não saturada do solo. Primeiramente é feita uma descrição do modelo e das condições iniciais e de contorno que podem ser utilizadas. Depois apresentam-se os resultados encontrados da simulação numérica utilizando-se como dados de entrada, os parâmetros dos ensaios de difusão em colunas.

A atenuação natural, uma estratégia de remediação que emprega os processos físicos e químicos intrínsecos e processos biológicos para diminuir as concentrações do contaminante no meio ambiente, está ganhando aceitação difundida nas técnicas de restauração de aqüíferos (TREMBLAY et al., 1995). O potencial de remediação por atenuação natural depende do destino dos compostos orgânicos do produto derramado, que pode incluir aditivos como etanol e metil terta-butil éter (MTBE). Os compostos orgânicos podem se dissolver na água subterrânea, adsorver aos sedimentos de subsuperfície, volatilizar e se difundir pela zona não saturada ou sofrer reações químicas e reações biológicas, como já foi discutido no Capítulo 2. A volatilização e biodegradação próximo ao lençol freático são dois processos que podem contribuir significativamente para a atenuação natural de compostos orgânicos voláteis (VOCs) em locais onde o lençol freático está próximo à superfície do terreno (MCALLISTER e CHIANG, 1994). Para estes casos, é importante se ter uma compreensão quantitativa do transporte reativo de contaminantes orgânicos na zona não saturada acima de um aqüífero de modo a avaliar os riscos ao meio ambiente, se prever o destino dos contaminantes em superfície e em subsuperfície e se estabelecer as soluções mais efetivas de remediação.

Grandes avanços na tecnologia computacional auxiliaram no desenvolvimento de diversos modelos numéricos que buscam estudar o fluxo e o transporte de contaminantes em

subsuperfície. No entanto, a maioria deles é aplicável somente à zona saturada do aqüífero e/ou à contaminantes com um composto único, miscíveis, inorgânicos.

O R-UNSAT é um modelo computacional que foi desenvolvido e documentado pela Pesquisa Geológica Norte Americana (USGS) para quantificar as taxas de volatilização e biodegradação de compostos orgânicos próximos ao lençol freático. O modelo também pode ser aplicado para outros problemas de transporte em zona não saturada que envolvem difusão de gás como migração randônica, depósito de compostos da atmosfera na água subterrânea rasa, para prever as perdas de massa de fertilizantes e pesticidas na água subterrânea e para estimar o transporte de radionuclídeos de depósitos de lixo radioativos. Este capítulo descreve o modelo de transporte e demonstra suas capacidades para aplicações de contaminação com fontes pontuais e não pontuais.

O R-UNSAT foi escrito em linguagem FORTRAN 77 e pode ser utilizado em uma variedade de plataformas computacionais, inclusive mainframes e computadores pessoais. A documentação do R-UNSAT está disponível como um relatório aberto da Pesquisa Geológica Norte Americana (LAHVIS E BAEHR, 1997) e pode ser acessado na Internet através do seguinte endereço: <u>http://nj.usgs.gov/</u>.

5.1 DESCRIÇÃO DO MODELO

5.1.1 CAPACIDADES E LIMITAÇÕES

O R-UNSAT foi projetado para simular o transporte de misturas de multicomponentes, reativas ou não, em zona não saturada com teor de umidade variável (Figura 5.1). O modelo pode ser usado em modo calibrativo para quantificar os fluxos dos constituintes ou, em modo preventivo para calcular as concentrações dos constituintes em função do tempo e do espaço. Dependendo da complexidade do problema pode-se escolher dois tipos de soluções: a solução numérica ou a solução analítica. A solução numérica é obtida de um algoritmo de diferenças finitas, axissimétrico¹⁸, bidimensional (r,z) desenvolvido por BAEHR (1987), que leva em conta as reações que ocorrem na fonte de contaminação, o acamamento e as propriedades dos sedimentos dependentes da profundidade (Figura 5.2). A solução analítica simula o transporte vertical unidimensional de uma espécie não reativa, em uma zona não saturada homogênea. Ambas as soluções utilizam a Lei de Fick em mistura gasosa. Por isso, a aplicação de R-UNSAT é imprópria se a advecção na fase gasosa é significante (por exemplo, em aplicações de extração de vapor do solo).

¹⁸ A existência de simetria axial de revolução em relação a um determinado eixo permite simplificar o estudo de problemas tridimensionais, através de métodos de análise numérica, utilizando malhas planas.

O modelo pode ser aplicado, porém, para simular o transporte advectivo de compostos orgânicos na fase aquosa associado com a recarga de água subterrânea. O R-UNSAT é válido para a partição da fração mássica de compostos orgânicos em equilíbrio, entre a fase imiscível (gasolina), a fase sólida, a fase aquosa e a fase gasosa. Assume-se que a fase imiscível é estacionária e é modelada como uma condição de contorno.

As reações bioquímicas de cada composto podem acontecer na fonte de contaminação ou durante a evolução da pluma de contaminação. Para este propósito, o usuário pode selecionar um modelo cinético de ordem zero ou de primeira ordem. Se os modelos de cinética de reação disponíveis não são apropriados, o usuário pode substituir o seu próprio modelo diretamente no programa computacional. O formato modular do código FORTRAN 77 acomoda facilmente este tipo de modificação.



FIGURA 5.1 - Diagrama de fluxo do modelo computacional R-UNSAT

5.1.2 CONDIÇÕES DE CONTORNO E INICIAIS

O R-UNSAT pode ser aplicado para uma larga variedade de problemas de transporte já que possui condições de contorno e iniciais alternativas. Uma das seguintes condições de contorno pode ser selecionada para caracterizar a fonte de contaminação (Figura 5.2):

- Opção 1: Contorno com fluxo constante (contorno superior ou contorno inferior vertical);
- Opção 2: Contorno com concentração constante (contorno superior ou contorno inferior vertical);
- Opção 3: Contorno com concentração dependente do tempo;
- *Opção 4¹*: Contorno com fluxo radial constante.



MODELO DE TRANSPORTE DO R-UNSAT

FIGURA 5.2 - Diagrama de Fluxo do modelo de transporte do R-UNSAT

As opções 1 e 2 são utilizadas para modelar uma fonte de contaminação na superfície do terreno ou no lençol freático. A fonte permanece constante durante a duração do evento simulado e o transporte de um composto não afeta o transporte de outro. Estas opções foram aplicadas por LAHVIS e BAEHR (1996) para calcular a taxa de biodegradação de hidrocarboneto em uma pluma localizada em água subterrânea próxima à superfície do terreno. A opção 3 é apropriada para o transporte de multi-espécies, modelando se a fonte de contaminação está no ou acima do lençol freático. Nesta opção, a composição da fonte de contaminação varia em função do tempo, conforme a variação dos fluxos de massa dos componentes através das condições de contorno. BAEHR (1987) aplicou esta condição de contorno para simular a evolução composicional da gasolina a longo prazo após um derramamento. A opção 4 é utilizada para simular um fluxo de fonte de contaminação constante, na zona não saturada, como por exemplo, um ensaio com traçador para calcular o coeficiente de difusão efetivo na zona não saturada do solo.

Os contornos permanentes (superior - e/ou inferior vertical e ao longo da lateral) são modelados como contornos de fluxo variável que podem ser misturados para aplicações mais complexas. Por exemplo, uma parte do contorno pode ser modelada como uma condição semi-prévia e uma outra parte pode ser modelada como uma condição não prevista.

A condição inicial de cada composto pode ser especificada como uma concentração constante ao longo do domínio do modelo ou ser espacialmente definida com um arquivo de entrada. A última opção é útil para avaliar o transporte depois que a fonte de contaminação for removida ou quando se incorpora dados de uma pesquisa de solo-gás.

5.1.3 APLICAÇÕES DO MODELO

O R-UNSAT pode ser usado para calibração ou para propósitos de previsão. Em um modo de calibração, o R-UNSAT pode ser usado para quantificar as taxas de transporte de massa, as taxas de reação, ou as propriedades de transporte de sedimentos da zona não saturada. Os valores dos parâmetros são computados através de calibração para concentrações gasosas e aquosas medidas na zona não saturada. O R-UNSAT também pode ser usado para prever a distribuição de uma espécie em função do tempo e espaço e para calcular a perda de massa através dos contornos do modelo. Exemplos de ambos os tipos de aplicações são apresentados em seguida.

- prever a evolução de uma pluma contaminante após um derramamento de gasolina
- calcular as taxas de biodegradação aeróbica de hidrocarbonetos associadas a bioventilação
- calcular as taxas de transferência de massa de hidrocarbonetos para a zona não saturada
- Aplicação para Análise de Contaminação de Fonte não Pontual de Contaminação
 - Deposição de compostos orgânicos voláteis presentes na atmosfera em águas subterrâneas próximas à superfície do terreno.

5.2 MODELAGEM DA TAXA DE VOLATILIZAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DA GASOLINA NA ZONA NÃO SATURADA

O modelo R-UNSAT considera sete componentes por simulação. Optou-se por utilizar cinco compostos do grupo dos hidrocarbonetos aromáticos e outros dois componentes englobando os compostos do grupo dos alcenos e do grupo dos alcanos. A escolha foi função da importância dos compostos aromáticos (BTEX) que representam 28,7% da fração mássica da gasolina e da alta taxa de volatilização dos compostos dos grupos dos alcanos e dos alcenos.

A simulação numérica foi feita com base nos dados dos ensaios de difusão em solos não saturados realizados em laboratório O primeiro grupo de análises teve como objetivo a determinação do coeficiente de difusão dos compostos orgânicos estudados e a concentração dos compostos orgânicos na fase gasosa. Para estas simulações utilizou-se como dados de entrada, os parâmetros apresentados na Tabela 5.1 e os dados do primeiro ensaio de difusão em solos não saturados (Capítulo 4.5):

- Teor de umidade volumétrico [-]: 0,049
- Conteúdo volumétrico da fase imiscível [-]: 0,00662
- Porosidade da zona não saturada [-]: 0,325
- Peso específico [g/cm³]: 1,90
- Temperatura: 20 °C

Cabe lembrar que naquele ensaio foram injetados 200 μ l de gasolina na base da amostra. Por isso, a condição de contorno utilizada para a simulação numérica foi a opção 3 e como condição inicial a de concentração nula na fase gasosa no topo da amostra.

Composto	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	p-Xileno	1,2,4 Trimetilbenzeno	Alcanos	Alcenos
Peso Molecular [g/mol]	78,11	92,10	106,17	106,17	120,19	97,96	82,09
Volume Molar V _g [cm³/mol]	89,37	106,47	122,46	122,60	135,20	145,07	120,18
Henry constante [-]	0,23	0,28	0,32	0,30	0,24	68,053	18,09
Solubilidade aquosa à 20°C [mg/L]	1780	515	152	198	57	7,40	20,99
χ _i [mol/mol]	0,025	0,097	0,035	0,081	0,065	0,562	0,182
1/densidade[-]	1,14	1,16	1,15	1,15	1,12	1,42	1,25
C _{w^{sat}} [g/cm ³]	4,43 x 10 ⁻⁵	5,01 x 10 ⁻⁵	5,27 x 10-6	1,61 x 10 ⁻⁵	3,69 x 10⁻ ⁶	7,40 x 10 ⁻⁶	2,10 x 10 ⁻⁵
Cg ^{sat} [g/cm ³]	8,05x 10 ⁻⁶	1,07 x 10 ⁻⁵	1,41 x 10⁻	3,09 x 10⁻ ⁶	6,70 x 10 ⁻⁷	5,03 x 10 ⁻⁴	3,79 x 10 ⁻⁴
C _{i,org} sat [g/cm ³]	0,013	0,061	0,025	0,059	0,053	0,420	0,136

TABELA 5.1 - Parâmetros de entrada para a simulação numérica

Inicialmente escolheu-se plotar os resultados da simulação a uma altura de referência da coluna igual a 5 cm (da base para o topo). Depois trabalhou-se com alturas diferentes de modo que fosse possível verificar a variação da concentração dos hidrocarbonetos na fase gasosa com a profundidade. Os resultados da simulação numérica foram reunidos em seis conjuntos apresentados nas Figura 5.3a e 5.3b na forma de curvas de concentração dos compostos na fase gasosa em função do tempo. O benzeno foi excluído das análises por ter apresentado diversos valores negativos.

Observa-se na Figura 5.3 que as concentrações máximas em equilíbrio de fases são atingidas a 5 cms de altura. Próximo ao topo da amostra, a 11,99 cm de altura a concentração na fase gasosa de todos os compostos analisados é mais baixa.

Os resultados da simulação numérica possibilitaram um melhor entendimento sobre os altos desvios encontrados nos resultados experimentais em relação aos calculados, no primeiro ensaio de difusão em solos não saturados. Como a quantidade de gasolina inicial usada para contaminação do corpo de prova foi muito pequena, a concentração gasosa máxima só foi alcançada a 5 cm de altura do corpo de prova. No topo da amostra a concentração gasosa dos compostos foi cerca de 6346% menor do que a máxima esperada.







FIGURA 5.3b - Concentração na fase gasosa dos compostos orgânicos da gasolina em função do tempo. H = altura de referência da coluna.

188

A Figura 5.4 apresenta um gráfico relacionando a concentração na fase gasosa dos 6 compostos analisados a 5 cm de altura da coluna. Observa-se que os alcanos e os alcenos possuem uma concentração gasosa maior do que os compostos aromáticos. Como já havia sido observado no capítulo 4.5 entre os hidrocarbonetos aromáticos estudados, o tolueno é o que possui a maior concentração na fase gasosa em virtude de sua pressão de vapor mais alta e de sua fração mássica na gasolina.



FIGURA 5.4 - Comparação entre a concentração na fase gasosa de seis compostos da gasolina

Os coeficientes de difusão gasoso obtidos com o modelo numérico são comparados com os resultados calculados pelo método FSG e apresentados na Tabela 5.2. Observa-se pouca diferença nos resultados embora o modelo numérico utilize também o método descrito por FULLER et al. (FSG, 1966) para o cálculo do coeficiente de difusão efetivo. As diferenças encontradas podem ser função da variação dos volumes de difusão atômicos.
	D _g [cm²/seg]	D _g [cm²/seg]				
	Método FSG	Modelo numérico				
Benzeno	8,74E-02	7,75E-02				
Tolueno	7,95E-02	7,05E-02				
Etilbenzeno	7,37E-02	6,51E-02				
p-Xileno	7,37E-02	6,51E-02				
1,2,4-TMB	6,98E-02	6,15E-02				
Alcanos		6,74E-02				
Alcenos		6,98E-02				

TABELA 5.2 - Comparação entre o coeficiente de difusão gasoso calculado pelo método FSG e obtido da simulação numérica

O resultado da solução analítica do modelo R-UNSAT é apresentado na Figura 5.5. Observa-se que a concentração na fase gasosa de quatro componentes diminui com a distância em relação à base da amostra.



FIGURA 5.5 - Solução analítica da modelagem numérica mostrando a variação da concentração na fase gasosa de quatro compostos da gasolina em função da distância em relação à base da amostra.

O segundo grupo de análises teve como objetivo avaliar a partição dos compostos da gasolina entre zona não saturada, atmosfera e fase imiscível. A Figura 5.6 apresenta os resultados obtidos da modelagem numérica.

Observa-se que o etilbenzeno, o pxileno e o 1,2,4 trimetilbenzeno têm partições de massa semelhantes para a atmosfera e para a fase imiscível. Constata-se além disso, que o decréscimo de massa dos alcanos na zona não saturada é muito mais lenta do que os outros compostos.

Com o objetivo de comparar os resultados obtidos da simulação com os resultados do ensaio de difusão em coluna não saturada, plotou-se os resultados da simulação em termos de taxa de volatilização dos compostos orgânicos em função do tempo. O gráfico gerado é apresentado na Figura 5.7.

Nesta Figura pode-se observar que a taxa de volatilização dos compostos estudados foi cerca de 100 vezes maior do que a obtida no ensaio experimental. Como já havia sido mencionado anteriormente, a simulação numérica veio esclarecer as discrepâncias encontradas entre os dados de coeficiente de difusão efetivo gasoso obtidos experimentalmente e os calculados pelos diversos métodos existentes na literatura.

De acordo com as análises realizadas conclui-se que o modelo R-UNSAT é uma ótima ferramenta para se estimar as concentrações na fase gasosa dos compostos orgânicos da gasolina. Para a estimativa do comportamento real de campo (para projetos de remediação por ex.) seria necessário se considerar também a biodegradação dos compostos com o tempo.

















FIGURA 5.7 - Taxa de volatilização dos compostos da gasolina em funçãodo tempo. Resultados da simulação numérica

6 CONCLUSÕES

A compreensão dos conceitos básicos do comportamento de partição da gasolina em água e em solo residual arenoso é necessária para que se possa avaliar e confirmar a presença de vazamentos de derivados de petróleo e álcool e para execução das ações corretivas apropriadas. O objetivo desta pesquisa foi de compreender melhor os processos de transferência de massa entre as fases gasolina-água e as fases gasolina-ar.

Este capítulo tem como objetivo relatar as principais conclusões obtidas a partir dos ensaios laboratoriais e da simulação numérica realizados, fornecendo sugestões para trabalhos futuros. Os três ensaios laboratoriais foram efetuados para assegurar a influência da taxa de transferência de massa NAPL-água. Várias conclusões específicas foram encontradas sendo então divididos em :

6.1 ENSAIO DE EQUILÍBRIO EM LOTE

- A aplicação da lei de Raoult para o cálculo da concentração aquosa em equilíbrio de fases para misturas complexas como a gasolina mostrou-se satisfatória para compostos mais solúveis, assumindo-se um coeficiente de atividade igual a 1. Para os compostos menos solúveis, as diferenças encontradas entre resultados calculados e experimentais sugerem que as concentrações aquosas de equilíbrio não foram alcançadas no momento da coleta da amostra.
- Os resultados obtidos nos ensaios de equilíbrio em lote com gasolina pura mostraram que os compostos orgânicos que têm solubilidades aquosas relativamente altas como o benzeno e o tolueno, atingem o equilíbrio de fase mais rapidamente e são seguidos pelo etilbenzeno, xilenos e pelos demais compostos em ordem decrescente de solubilidade.
- Um fator importante observado é que a solubilidade de misturas orgânicas tais como a gasolina depende não só da sua composição e das suas propriedades mas também da

razão volumétrica gasolina/água usada na extração. Em razões volumétricas menores do que 1:100 os compostos mais solúveis tem maior importância devido à sua alta concentração na fase aquosa. Em relações maiores que do que 1:100000, os compostos menos solúveis tem maior importância, podendo apresentar alto risco de contaminação da água subterrânea.

- A partir dos ensaios realizados com gasolina oxigenada foram observados que a concentração aquosa de um composto orgânico é uma função da porcentagem volumétrica do etanol na gasolina e da proporção volumétrica gasolina oxigenada/água usada na extração.
- Os resultados apresentados mostraram um aumento exponencial nas concentrações aquosas dos compostos orgânicos em função do aumento do percentual volumétrico de etanol. Observa-se que maiores volumes de solventes facilitam a dissolução dos compostos orgânicos, embora o efeito cosolvência do etanol só seja observado em proporções volumétricas gasolina/água menor do que 1:10.
- Na gasolina oxigenada contendo 20% de etanol pôde-se observar um aumento na concentração aquosa (proporção gasolina/água igual a 1:10) do tolueno de 128% e um aumento de 467% para o 1,2,4 trimetilbenzeno. Conforme se esperava, os compostos orgânicos da gasolina oxigenada que possuem solubilidades aquosa mais baixas tiveram os maiores aumentos na concentração aquosa. Constata-se que em proporções de gasolina/água maiores (1:100000) a diferença percentual é ainda maior entre a concentração aquosa do composto da gasolina pura e da gasolina com 20% de etanol para compostos menos solúveis e, menor para os compostos mais solúveis. Por isso, quando um alto conteúdo de etanol está presente na fase aquosa, os compostos da gasolina, que geralmente têm pouca importância, podem representar um alto risco em relação à contaminação da água subterrânea.
- Da análise de erros dos ensaios de equilíbrio em lote, concluiu-se que tanto o coeficiente de partição gasolina-água como o modelo log-linear são bastante adequados para serem aplicados no cálculo de concentrações aquosas de compostos orgânicos em sistemas gasolina-água e gasolina-etanol-água, principalmente devido à sua simplicidade.

6.2 ENSAIO DE DISSOLUÇÃO EM COLUNAS

 Dois aspectos importantes sobre a saturação residual do solo residual da Formação Botucatu devem ser considerados. O primeiro aspecto refere-se à variação da saturação residual por gasolina que foi de 0,31 com gasolina pura a 0,15 com gasolina com 20% de etanol. O segundo tem relação com a distribuição da gasolina residual no meio poroso. Observou-se uma saturação residual nestes solos maior do que as encontradas em areias limpas do Canadá. Este comportamento pode ser função da porcentagem de óxido e hidróxido de ferro que agem como cimento na matriz do solo ou devido às cargas superficiais positivas existentes na superfície destes minerais que poderiam vir a aumentar a capacidade de retenção de compostos orgânicos polares.

- As concentrações aquosas efluentes dos ensaios em colunas variaram em função do conteúdo volumétrico de etanol adicionado à gasolina. Observou-se que em gasolina pura os compostos mais solúveis como o benzeno, o tolueno e o etilbenzeno alcançaram o equilíbrio entre as fases orgânica e aquosa depois de um tempo de contato de 30 minutos. Nos ensaios com gasolina contendo 10% de etanol, o equilíbrio foi alcançado em tempo de contato de 202 minutos.
- Os parâmetros do modelo log-linear apresentados no trabalho podem ser utilizados para prever a contaminação da água subterrânea por gasolina oxigenada quando o volume relativo das 2 fases e a composição da gasolina puderem ser estimados.
- Os resultados dos ensaios indicam que o tempo necessário para dissolver NAPLs e substancialmente reduzir as concentrações efluentes da fase aquosa até os níveis de potabilidade da água é muitas vezes maior do que os previstos pelos cálculos de equilíbrio.
- Observou-se que a gasolina oxigenada (com 20% de etanol) causa um aumento na concentração aquosa dos componentes durante o início da dissolução, quando o etanol é então dissolvido em água. Portanto, conclui-se que a adição de 26% de etanol à gasolina nacional causa um aumento momentâneo da concentração dos seus compostos na água. À medida que o etanol é dissolvido em água o efeito cosolvência é menos acentuado.

6.3 ENSAIO DE DIFUSÃO EM SOLOS NÃO SATURADOS

- Nos ensaios de difusão em solos não saturados observou-se que a equação de MOLDRUP et al. e de MILLINGTON e QUIRK (Modelo 1, 1960) apresentaram resultados muito similares entre si e as melhores estimativas do coeficiente de difusão efetivo gasoso dos compostos orgânicos da gasolina.
- Constatou-se que a taxa de volatilização é função do conteúdo de gasolina inicial, do conteúdo de água no solo e da temperatura.

6.4 SIMULAÇÃO NUMÉRICA COM O PROGRAMA R-UNSAT

 A simulação numérica utilizada favoreceu à um melhor entendimento do comportamento de partição dos compostos orgânicos da gasolina entre as fases aquosa, vapor e sólida. Os resultados mostraram que para pequenas quantidades de gasolina injetada na amostra, a máxima concentração na fase vapor foi obtida na meia altura do corpo de prova.

6.5 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se que se façam outros ensaios de dissolução em colunas com diferentes tipos de solos e com diversas faixas granulométricas de modo a avaliar a variação da saturação residual do solo com o tipo de material. Propõe-se inicialmente que os ensaios sejam realizados com gasolina pura já que o etanol exige um controle rígido dos ensaios e da coleta das amostras.

Especula-se que o NAPL que é retido em areias médias a grossas com saturação alta, controlará a taxa de dissolução em água dos compostos orgânicos. Sugere-se portanto, que novas investigações sejam feitas para quantificar as taxas de dissolução em meio macroscopicamente heterogêneo.

Sugere-se a realização de ensaios em tanques em escalas maiores para se avaliar o efeito da biodegradação natural dos compostos da gasolina ao longo do tempo. Novas simulações numéricas seriam necessárias para avaliar estes efeitos.

"Não, não pares ! É graça divina começar bem. Graça maior persistir na caminhada certa, manter o ritmo... Mas a graça das graças é não desistir, podendo ou não, caindo, embora aos pedaços, chegar até o fim".

Dom Helder Câmara

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAMS, D.S.; PRAUSNITZ, J. M.(1975): Statistical thermodynamics of liquid mixtures. A new expression for the Excess Gibbs Enery of partly and completely miscible systems. AIChEJ., v.21, p. 116-128.
- ABRIOLA, L. M.; PINDER; G. F (1985 a): A multiphase approach to the modeling of porous media contaminated by organic compounds, 1, Model development, *Water Resour. Res.*, 21(1), 11-18.
- ABRIOLA, L. M.; PINDER; G. F. (1985 b): A multiphase approach to the modeling of porous media contaminated by organic compounds, 2, Model development, *Water Resour. Res.*, 21(1), 19-26.
- ABRIOLA, L. M. (1989): Modeling multiphase migration of organic *chemicals in groundwater systems : A review and assessment. Environmental* Health Perspectives. 83: 117-143.
- ACHER, A. J.; BODERIE, P.; YARON, B. (1989): Soil pollution by petroleum products: I. Multiphase migration of kerosene components in soil columns. J. Contam. Hydrol. 4: 333-345.
- ADLER, P. M.; JACQUIN, C.G.; THOVERT, J.-F. (1992): The formation factor of reconstructed porous media. –*Water Resour. Res.*, 28 (6): 1571-1576.
- AMALI, S.; ROLSTON, D.E. (1993): Theoretical investigation of multicomponent volatile organic vapor diffusion: steady-state fluxes. J. Environ. Qual. 22: 825-831.
- ANTONOV, P. L. (1970): Results of the investigation of diffusion permeability of sedimentary rocks for hydrocarbon gases. Trudy VNIIYaGG, 8: 51-59, Moscow.

- ATKINS, P. W. (1985): Physical Chemistry 3rd ed. 857 S. New York (W. H. and Company).
- ATSDR (1995): Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for benzene (update). Atlanta, GA; U. S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- BAEHR, A. L. (1987): Selective transport of hidrocarbons in the unsaturated zone due to aqueous and vapor phase partioning, *Water Resour. Res.*, 23(10), 1926-1938.
- BAEHR, A. L.; BRUELL, C.J. (1990): Application of the Stefan-Maxwell equations to determine limitations of Fick's law when modeling organic vapor transport in sand columns. *Water Resour. Res.*, 26, 1155-1163.
- BAEHR, A. L.; CORAPCIOGLU, M. Y. (1987): A compositional multiphase model for groundwater contamination by petroleum products: 2. Numerical Solution. *Water Resour. Res.* 23: 201-213.
- BALBERG, J. (1986): Excluded- volume explanation of Archie's law. Phys. Ver. B., 33 (3): 3618-3620.
- BALL, W. P. (1989): Equilibrium partitioning and diffusion rate studies with halogenated organic chemicals and sandy aquifer material – PhD Dissertation, Stanford University, Stanford California, USA.
- BALL, W. P.; ROBERTS, P. V.(1991): Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 2. Intraparticle diffusion – *Environ. Sci. Technol.*, 25 (7): 1237-1249.
- BANERJEE,S. (1984): Solubility of Organic Mixtures in Water *Environmental Science & Technology*, 18(8),587-591.
- BANERJEE, S.; YALKOWSKY, S. H. (1988): Cosolvent-induced solubilization of hydrophobic compounds into water. *Anal. Chem.* 60 (19), p. 2153-2155.
- BARTON, A. F. M. (1975). Chem. Rev., 75, p. 731-753.
- BECK, R. E.; SCHULTZ, J. S. (1970): Hindered diffusion in microporous membranes with known pore geometry – *Science*, 170: 1302-1305.
- BICALHO,K. V. (1997): Dissolução de gasolina em presença de água e etanol. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 163 p.

- BICALHO,K. V.; de CAMPOS, T.M.P.; VARGAS Jr., E. A.; BARKER, J.F.; CHATZIS,
 J.I. (1998): Effects of ethanol on dissolution and mobilization on residual gasoline –
 Anais: Proc. of the third intern. Congress on Env. Geotechnics, Lisboa, v.2, p. 595-600.
- BORDEN, R. C. e KAO, C. M. (1992): Evaluation of groundwater extraction for remediation of petroleum contaminated groundwater. Water Environ. Res. 64 (1): 28-36.
- BROOKMAN,G.T.; FLANAGAN,M.;KEBE,J.O. (1985): Laboratory Study on Solubilities of Petroleum Hydrocarbons in Groundwater; Publication N° 4395; *American Petroleum Institute*: Washington, DC, 1985.
- BROWN, B.D.; ROLSTON, D.E. (1980): Transport and transformation of methyl bromide in soils. *Soil Sci.* 130: 68-75.
- BURGANOS, V. N.; SOTIRCHOS, S.V. (1988): Simulation of Knudsen diffusion in random networks of parallel pores. *Chem. Eng. Sci.*, 43, 1685-1694.
- CARSLAW, H.S.; JAEGER, J.C. (1959): Conduction of heat in solids Oxford (Claredon Press).
- CHANTONG, A. ; MASSOTH, F. E. (1983): Restrictive diffusion in aluminas AIChE J., 29 (5): 725-731.
- CHAPMAN, S.; COWLING, T. G. (1970): The mathematical theory of non-uniform gases. 3rd ed. Cambridge Univ. Press, Cambridge, MA.
- CHEN, F.; HOLTEN-ANDERSON, J.; TYLE, H. (1993): New developments of the UNIFAC model for environmental applications. *Chemospher* 26 (7), p. 1325-1354.
- CHEN, C. S.; RAO, P.S.; DELFINO, J.J. (1997): Cosolvent effects on the dissolution of polynuclear aromatic hydrocarbons due to spills of oxygenated fuel in the subsurface environment- ACS Nat. Meeting., vol. 37 (1), p. 387-389.
- CHIOU, C. T.; PORTER, P. E; SCHMEDDING, D.W.(1983): Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water – *Environ. Sci. Technol.*, 17 (4): 227-231.
- CHIOU, C.T.; MALCOLM, R.L.; BRINTON, T.I.; KILE, D.E. (1986): Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids. *Environ. Sci. Technol.*, 1986, 20 (5), p. 502-508.

- CLINE, P. V.; DELFINO, J.J.; RAO, P.S.C.(1991): Partitioning of aromatic constituents into water fron gasoline and other complex solvent mixtures. *Environ. Sci. Technol.*, v. 25 (5), p. 914-920.
- CORAPCIOGLU, M.Y. and BAEHR, A.L. (1987): A compositional multiphase model for groundwater contamination by petroleum products,1,Theoretical considerations. *Water Resour. Res.*, 23(1), 191-200.
- COYLE, G.T.; HARMON, T. C.; SUFFET, I. H. (1997): Aqueous solubility depression for hydrophobic organic chemicals in the presence of partially miscible organic solvents – *Environ. Sci. Technol.*, vol. 31, p. 384-389.
- CRANK, J. (1975): The mathematics of diffusion, 2nd ed.– Oxford, U.K. (University Press).
- CRC Press, Inc. (1989): CRC Handbook of Data on Organic Compounds, 2nd Edition, Weast, R.C. Grasseli, J.G., eds., CRC Press, Inc. Boca Raton,FL.
- CREMASCO, M. A, (1998): Fundamentos de Transferência de Massa. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 741 p.
- CUNNINGHAM, R.E.; WILLIAMS, R. J.J. (1980): Diffusion in gases and porous media. Plenum Press, New York.
- CURRIE, J.A. (1960): Gaseous diffusion in porous media.- Part I. A non-steady state method-Part II. Dry granular materials.- *Br. Journal Appl. Phys.*, 12: 314-324.
- CURRIE, J. A. (1961): Gaseous diffusion in porous media. *Br. Journal Appl. Phys.*, 12:275-281.
- CUSHMAN, J. H. (1991): On diffusion in fractal porous media *Water Resour. Res.*, 27 (4): 643-644.
- CUSSLER, E. L. (1984): Diffusion, mass transfer in fluid systems Cambridge University Press, New York, 525 p.
- DAEE (1975): Estudo de Águas Subterrâneas. Região Administrativa 6 Ribeirão Preto.
- DGMK DEUTSCHE WISSENSCHAFTLICHE GESELLSCHAFT FÜR ERDÖL, ERDGAS UND KOHLE E.V. (1993): DGMK - 409. Collection of chemical and physical data of automotive fuels. 119 p.
- DORGARTEN, H. W. e TSANG, C. F. (1990): Three phase simulation of organic contaminants in aquifer systems. Paper presented at the Conference on Subsurface

Contamination by Immiscible Fluids. Int. Assoc. of Hydrol., Calgary, Alberta, April 18-20.

- DULLIEN, F. A.L. (1991): Porous media. Fluid transport and pore structure San Diego, New York, Boston (Academic Press, Inc.) 574 p.
- DYKHUIZEN, R. C.; CASEY, M. H. (1989): An analysis of solute diffusion in rocks. Geochim. Cosmochim. Acta, 53: 2797-2805 (Pergamon).
- EBERHARDT, C. (1995): Freisetzung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen aus Teer und Creosot. – Diploma Thesis, University of Tübingen, Applied Geology, 74 p.
- EPSTEIN, N. (1989): On tortuosity and the tortuosity factor in flow and diffusion through porous media *Chem. Eng. Sci.*, Bern (K.J.Wyss), 21 p.
- FALTA, R. W.; JAVENDEL, I.; PRUESS, K.; WITHERSPOON, P. A. (1989): Densitydriven flow of gas in the unsaturated zone due to evaporation of volatile organic compounds., *Water Resour. Res.*, 25(10), 2159-2170.
- FARMER, W.J.; YANG, M.S.; LETEY, J.; SPENCER, W.F.(1980): Hexachlorobenzene: its vapor pressure and vapor phase diffusion in soil, *Soil Science Society of America Journal*, 44, p. 676-680.
- FEENSTRA, S. e CHERRY, J. A. (1988): Subsurface contamination by dense non-aqueous phase liquid (DNAPL) chemicals. Presented in the International Groundwater Symposium, International Association of Hydrologists, Halifax, Nova Scotia.
- FEENSTRA, S. e GUIGUER, N. (1996): Dissolution of dense non-aqueous phase liquids (DNAPLS) in the subsurface. In: Dense Chlorinated Solvents and other DNAPLs in Groundwater. Ed. Pankow, J. F. e Cherry, J. A. Waterloo-Press, p. 203 – 232.
- FERNANDES, M. (1997): Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos monoaromáticos em aquíferos contaminados com gasolina. Dissertação de Mestrado, UFSC, 115 p.
- FERREIRA, J. (1999): Avaliação dos problemas ambientais relacionados aos aspectos geológico-geotécnicos e dutos enterrados, poliduto OSBRA : Trecho Porto Ferreira Ribeirão Preto. Dissetação de Mestrado, Departamento de Geotecnia, EESC, Universidade de São Paulo, 116 p.
- FERREIRA, S.B.; GRATHWOHL, P.; ZUQUETTE, L. V. (1998): Effect of ethanol on enhancing the solubility of aromatic hydrocarbons contained in oxygenated gasolines. In:

Congresso Brasileiro de Mecânica dos Solos e Engenharia Geotécnica, Brasília, *Anais XI Congresso* ..., Brasília ,v. 3, p. 1789 –1796.

- FERREIRA, S.B.; ZUQUETTE, L. V.; GRATHWOHL, P. (aceito com revisão). Experimental Investigations of Oxygenated Gasoline Dissolution. *Journal of Environmental Engineering*.
- FETTER, C. W.(1993): Contaminant hydrogeology, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 458p.
- FITZER, E.; FRITZ,W.; EMIG,G. (1995): Technische Chemie. Einführung in die chemische Reaktionstechnik – 4. Aufl., 541 S.; Springer, Heidelberg.
- FREDENSLUND, A.; JONES, R.L., PRAUSNITZ, J.M. (1975): Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE J.* 21 (6), p. 1086-1099.
- FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A. (1979): Groundwater Englewood Cliffs, New York (Prentice Hall), 604 p.
- FU, J. K.; LUTHY, R. G. (1986 a): Aromatic Compound Solubility in Solvent/Water Mixtures *Journal of Environm. Engineering*, v. 112, n⁰ 2, p. 328-345.
- FU, J. K.; LUTHY, R. G. (1986 b): Effect of Organic Solvent on Sorption of Aromatic Solutes onto Soils - *Journal of Environm. Engineering*, v. 112, n⁰ 2, p. 346-366.
- FUENTES, H. R.; POLZER, W.L.; SMITH, J.L. (1991): Laboratory measurements of diffusion coefficients for trichloroethylene and orthoxylene in undisturbed tuff. *Journal of Environmental Quality*, 20, p. 215-221.
- FULLER, E. N.; SCHETTLER, P. D.; GIDDINGS, J. C. (1966): A new method for prediction of binary gasphase diffusion coefficients Ind. Eng. Chem., 58, 19-27.
- GELLER, J. T.; HUNT, J. R. (1993): Mass transfer from nonaqueous phase liquids in watersaturated porous media - *Water Resour. Res.*, 29(4), 833-845.
- GRATHWOHL, P. (1992): Diffusion controlled desorption of organic contaminants in various soils and rocks – 7th International Symposium on Water Rock Interactions, 1992, Park City, Utah, USA.
- GRATHWOHL, P. (1998): Diffusion in natural porous media: Contaminant transport, sorption/desorption and dissolution kinetics – University of Tübingen, Germany, Kluwer Academic Publishers, U.S.A., 207 p.

- GRATHWOHL, P.; REINHARD, M. (1992): Sorption and desorption kinetics of trichloroethylene in aquifer material under saturated and unsaturated conditions Technical Report No. WRC-2; Western Region Hazardous Substances Research Center, Stanford University, Oregon State University; Department of Civil Engineering , *Environmental Engineering and Science*, Stanford University, USA.
- GRATHWOHL, P.; REINHARD, M. (1993): Desorption of thrichloroethylene in aquifer material: Rate limitation at the grain scale – *Environ. Sci. Technol.*, 27 (12): 2360-2366.
- GROVES, F. R.,Jr. (1988): Effect of cosolvents on the solubility of hydrocarbons in water. *Environ. Science & Technology*, v. 22, n⁰ 3, p. 282-286.
- GUEGEN, Y.; DIENES, J. (1989): Transport properties of rocks from statistics and percolation *Math. Geol.*, 21 (1): 1-13.
- GUPTE, P.A.; DANNER, R. P. (1987). Ind. Eng. Chem. Res., 26, 2036-2042.
- HAGGERTY, R.; GORELICK, S. (1995): Multi-rate mass transfer for modeling diffusion and surface reactions in media with pore-scale heterogeneity – *Water Resour. Res.* 31 (10), 1650-1660.
- HAMAKER, J.W. (1972): Diffusion and volatilization. In: C.A.I. Goring and J.W. Hamaker (Ed.) Organic Chemicals in the soil environment, v.1, Marcel Dekker, Inc., New York, p. 341-397.
- HANSEN, H.K.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A.; SCHILLER, M.; GMEHLING,J. (1991): Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution: 5. Revision and extension. *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (10), p. 2352-2355.
- HAYDUK, W.; LAUDIE, H. (1974): Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions – American Institut of Chemical Engineers Journal, 20 (3): 611-615, New York.
- HEERMANN, S. E.; POWERS, S. E. (1997): Modeling Cosolvency Effects on BTEX partitioning from reformulated gasolines – Division of Environ. Chemistry Prepints of Extended Abstracts, v. 37 (1), p. 389-392.
- HEERMANN, S. E.; POWERS, S. E. (1998): Modeling the partitioning of BTEX in waterreformulated gasoline systems cointainng ethanol. Journal of Contaminant Hydrology, v. 34, (4), p. 315 - 341.
- HINCHEE, R. E.; DOWNEY, D. C.; COLEMAN, E. J. (1987): Enhanced bioreclamation, soil venting and groundwater extraction : A cost-effectiveness and feasibility comparison.

In: Proc. NWWA/API Conf. Petroleum Hydrocarbon Organic Chem. in Ground Water: Prevention, detection and restoration. Houston, TX, Natl. Water Well Assoc., Dublin, OH, p. 147-164.

- HIRSCHFELDER, J. O.; CURTISS, C. F.; BIRD, R. B.(1964): Molecular theory of gases and liquids. John Wiley & Sons, New York.
- HO, C. K.; UDELL, K. S. (1992): An experimental investigation of air venting of volatile liquid hydrocarbon mixtures from homogeneous and heterogeneous porous media. J. Contam. Hydrol. 11: 291-316.
- HOAG, G. E.; MARLEY, M.C. (1986): Gasoline residue saturation in unsaturated uniform aquifer materials. *J. Environ. Eng.* 112: 586 604.
- HULING, S. G.; WEAVER, J. W. (1991): Dense nonaqueous phase liquids. USEPA Ground water Issue. USEPA/540/4-91-0002. U.S. Gov. Print Office, Washington, DC.
- HUNT, J. R., SITAR, N.; UDELL, K.S. (1988): Nonaqueous phase liquid transport and cleanup. 1. Analysis of mechanisms *Water Resour. Res.*, 24 (8), 1247-1258.
- IMHOFF, P. T., JAFFÉ, P.R.; PINDER, G. F. (1990): Dissolution of organic liquids in groundwater. In: *Proceedings of the American Society of Civil Engineers*.
- IMHOFF, P.T.; JAFFE, P.R.; PINDER, G. F. (1994): An experimental study of complete dissolution of a nonaqueous phase liquid in saturated porous media. – *Water Resour. Res.*, 30 (2): 307-320.
- IMHOFF, P.T.; MILLER, C.T. (1996): Dissolution fingering during the solubilization of nonaqueous phase liquids in saturated porous media. 1.Modell predictions. – Water Resour. Res., 32 (7): 1919-1928.
- JAYNES, D. B.; ROGOWSKI, A. S. (1983): Applicability of Fick's law to gas diffusion. *Soil Sci. Soc. American Journal*, 47, 425-430.
- JIN, Y.; JURI, W.A. (1996): Characterizing the dependence of gas diffusion coefficient on soil properties – Soil Science Society of America Journal, 60, 66-71.
- JIN, Y.; STRECK, T.; JURY, W.A. (1994): Transport and biodegradation of toluene in unsaturated soil *Journal of Contaminant Hydrology*, 17, 111-127.
- JOHNSON, P. C.; KEMBLOWSKI, M. W.; COLTHART, J. D. (1990): Quantitative analysis for the cleanup of hydrocarbon-contaminated soils by in situ soil venting. *Ground Water* 28: 413-429.

- JOHNSON, R. L.; PERROT, M. (1991): Gasoline vapor transport through a high-watercontent soil. *J. Contam. Hydrol.*, 8, 317-334.
- JOHNSON, R.L.; PANKOW, J.F. (1992): Dissolution of dense chlorinated solvents into groundwater . 2. Source functions for pools of solvent. – *Environ. Sci. Technol.* 26 (5): 896-901.
- JOST, W.; HAUFFE, K. (1972): Diffusion, Fortschritte der Physikalischen Chemie Darmstadt (Steinkopff Verlag).
- JUDY, C.L.; PONTIKOS, N.; ACREE, W.E.(1987): Solubility in binary solvent systems: comparison of predictive equations derived from the NIBS Model *J. Chem. Eng. Data.*, v. 32, p. 60-62.
- JURY, W. A.; GRADNER, W. R.; GARDNER, W.H. (1991) : Soil Physics 5th Ed. (Wiley), 328 p.
- KAN, A. T.; TOMSON, M.B. (1996) UNIFAC prediction of aqueous and nonaqueous solubilities of chemicals with environmental interest. *Environ. Sci. Technol.* 30 (4), p. 1369-1377.
- KÄRGER, J.; RUTHVEN, D. M. (1992): Diffusion in zeolites and other microporous solids – New York (John Wiley & Sons, Inc.), 605 p.
- KARICKHOFF, S. W.; BROWN, D.S.; SCOTT, T. A.(1979): Sorption of hydrophobic pollutants on natural ædiments. – *Water Research*, 13 (3): 241-248, Oxford (Pergamon Press).
- KARINI, A. A.; FARMER, W.J.; CLIATH, M. M. (1987): Vapor-phase diffusion of benzene in soil.- J. Environ. Qual., 16 (1): 38-43.
- KAST, W. (1988): Adsorption aus der Gasphase Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren Weinheim (VCH), 279 p.
- KATZ, A. J.; THOMPSON, A. H. (1985): Fractal sandstone pores: Implications for conductivity and pore formation – Phys. Ver. Lett., 54 (12): 1325-1328.
- KAWANISHI, T., HAYASHI, Y.; ROBERTS, P.V. (1997): An application of percolation theory to the gaseous diffusion in variously saturated soil – *Water Resour. Res.* Submitted.

- KENAGA, E. E. e GORING, C. A . I. (1980): Relationship between water solubility, soil sorption, octanol water partitioning, and concentration of chemicals in biota, Aquatic Toxicology Am. Soc. Test Water, p. 78 – 115.
- KIRKPATRICK, S. (1973): Percolation and conduction Ver. Mod. Phys., 13: 574-588.
- KLENK, I. (1998): Ausgasung von Perchlorethylen (PCE) und Toluol aus Sedimenten der Keuperlandschaft Diploma Thesis, University of Tübingen, Applied Geology, 59 p.
- KLINKENBERG, I. J. (1951): Analogy between diffusion and electrical conductivity in porous rocks *Geol. Soc. Am. Bull.*, 62: 559-563.
- KLOTZ, D. (1990): Bestimmung der Diffusionskoeffizienten von Tracern in Lockersedimenten – ein Methodenvergleich – DGM, 34 (3):76-80.
- KMOCH, H. G. (1962): Die Luftdurchlässigkeit des Bodens. Berlin-Nikolassee (Gebrüder Bornträger), 86 p.
- KROOS, B. M. (1988): Experimental investigation of the molecular migration of C1-C6 hydrocarbons kinetics: kinetics of hydrocarbon release from source rocks. – Org. Geochem. Advances in Geochemistry, 13 (1-3): 513-523.
- KROOS, B. M.; LEYTHÄUSER, D. (1988): Experimental measurements of the diffusion parameters of light hydrocarbons in water-saturated sedimentary rocks. II. Results and geochemical significance – Org. Geochem., 12 (2): 91-108.
- KROOS, B. M.; SCHAEFER, R. G. (1987): Experimental measurements of the diffusion of light hydrocarbons in water-saturated sedimentary rocks – I. A new experimental procedure – Org. Geochem., 11 (3): 193-199.
- LANE,L.C. (1977) In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology; Mark, H.F., Mcketta, J.J; Othmer, D.F.; Standen, A. Eds.; Interscience Publisher: New York, Vol.11, p. 664-671.
- LANE,W.F.; LOEHR,R.C. (1992) Estimating the Equilibrium Aqueous Concentrations of Polinuclear Aromatic Hydrocarbons in Complex Mixtures, *Environmental Science and Technology*, Vol. 26, p. 983-990.
- LAHVIS, M. A.; BAEHR, A. L. (1996): Estimation of rates of aerobic hydrocarbon biodegradation by simulation of gas transport in the unsaturated zone. *Water Resources Research*, v. 32, p. 2231 - 2249.

- LEE, L.S.; RAO, P.S.C.; NKEDI-KIZZA, P.; DELFINO, J.J. (1990): Influence of solvent and sorbent characteristics on distribution of pentachlorophenol in octanol-water and soilwater systems – *Environmental Science & Technology*, 24, p. 654-661
- LEE, L. S.; HAGWALL, M. et al. (1992): Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons from diesel fuel into water. *Environmental Science & Technology*, v. 26 (11), p. 2104-2110.
- LEFFELAAR, P.A. (1987): Dynamic simulation of multinary diffusion problems related to soil. Soil Sci. 143: 79-91.
- LEITE, J. C. (1995): Metodologia para elaboração da carta de susceptibilidade à poluição das águas subsuperficiais. São Carlos, 191 p. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- LEITE, A.L.; PARAGUASSÚ, A. B.; ZUQUETTE, L.V. (1997): Avaliação de solos provenientes das formações Botucatu e Serra Geral quanto a difusão do K⁺ e Cl. *Geociências*, v.16, n⁰-2, p. 399 412.
- LESAGE, S.; BROWN, S. (1994): Observation of the dissolution of NAPL mixtures. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 15, p. 57-71.
- LEVER, D. A.; BRADBURY, M. H.; HEMINGWAY, S. J. (1985): The effect of dead end porosity on rock matrix diffusion *J. Hydrology*, 80: 45-76.
- LIANG, H. e UDELL, K. S. (1999): Experimental and theoretical investigation of vaporization of liquid hydrocarbon mixtures in water-wetted porous media. *Water Resources Research*, v. 35 (3), p. 635 649.
- LOEYK, D. (1997): Die Löslichkeit und die Lösungskinetik von PAK aus der Teephase Dissertation am Lehrstuhl für Angewandte Geologie, Universität Tübingen.
- LOEYK, D.; GRATHWOHL, P. (1997): PAK-Freisetzung aus der residualen Teerphase und Erhöhung der Freisetzungsraten durch den Einsatz von Tensiden – 12. Dechema-Fachgespräch Unweltschutz "Möglichkeiten und Grenzen der Reinigung kontaminierter Grundwässer", Leipzig.
- LUGG, G. A. (1968): Diffusion coefficients of some organic and other vapors in air *Analytical Chemistry*, 40 (7): 1072-1077, Washington.
- LYMAN, W.J.; REEHL, W.F.; ROSENBLATT, D.H. (1982): Solubility in various solvents. Handbook of Chemical Property Estimation Methods. Eds., McGraw-Hill Book Company, New York.

- LYMAN, W. L.; REEHL, W. F.; ROSENBLATT, D. H. (eds.) (1990): Handbook of chemical property estimation methods: environmental behavior of organic compounds (2nd ed.) New York (McGraw Hill).
- MACKAY, D.; ROBERTS, P.V.; CHERRY, J.A. (1985): Transport of organic contaminants in groundwater. *Environ. Sci. Technol.*, 19 (5): 384-392.
- MACKAY, D. M; SHIU, W. Y.; MAIJANEN, A.; FEENSTRA, S. (1991). Dissolution of non-aqueous phase liquids in groundwater. *J. Contaminant Hydrology*, 8: 23-42.
- McALLISTER, P.M.; CHIANG, C. Y. (1994): A practical approach to evaluating natural attenuation of contaminants in ground water: Ground Water Monitoring Review, v. 14, p. 161 173.
- MAJER, V.; SVOBODA, V. (1985): Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds : A Critical Review and Data Compilation, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 300 p.

MARTHANDAN, M.V.; ACREE, W.E. (1987). J. Chem. Eng. Data, 32, p. 301-303.

- MASON, E. A.; MALINAUSKAS, A. P. (1983): Gas transport in porous media: the dusty gas model. Elsevier Sci. Publ. Co., New York.
- MATTHEWS, G. P.; SPEARING, M. C. (1992): Measurement and modelling of diffusion, porosity and other pore level characteristics of sandstone *Marine and Petroleum Geology*, 9 (3): 146-154.
- MAYER, A.; MILLER, C. T. (1996): The influence of mass transfer characteristics and porous media heterogeneity on nonaqueous phase distribution. *–Water Resour. Res.* 32(5): 1551-1567.
- McCARTHY, K. A.; JOHNSON, R. L. (1993): Transport of volatile organic compounds across the capillary fringe *Water Resour. Res.*, 29 (6): 1675-1683.
- MERCER, J. W.; COHEN, R.M. (1990): A review of immiscible fluids in the subsurface: Properties, Models, Characterisation and Remediation – *J. Cont. Hydrol.*, 6, 107-163.
- MERKEL, P. (1996): Desorption and release of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from contaminated aquifer materials. – *Tübinger Geowissenschaft Arbeiten* (TGA), C32, 78 p.
- MIHELCIC, J.C. (1990) Modeling the potencial effect of additives on enhancing the solubility of aromatic solutes contained in gasoline GWMR, v.10, p. 132-137.

- MILLER, C. T.; POIRIER-McNEILL, M. M.; MAYER, A. S. (1990): Dissolution of trapped nonaqueous phase liquids: Mass transfer characteristics, *Water Resour. Res.*, 26(11), 2783-2796.
- MILLINGTON, R. J (1959): Gas diffusion in porous media. Science, 130, p. 100-102.
- MILLINGTON, R. J.; QUIRK, J.P. (1960): Transport in porous media. p. 97-106, 7th *Intern. Congress of Soil Science*, Madison, Wisc., USA.
- MILLINGTON, R. J.; SHEARER, R. C. (1971): Diffusion in aggregated porous media *Soil Science*, 111(6): 372-378, New York.
- MOLDRUP, P.; OLESEN, T.; ROLSTON, D. E.; YAMAGUCHI, T. (1997): Modeling diffusion and reaction in soils. VII: Predicting gas and ion diffusivity in undisturbed and sieved soils. *Soil Sciences*, 162, p. 632 640.
- MORRIS, K.R.; ABRAMOWITZ, R.; PINAL, R.; DAVIS, P.; YALKOWSKY, S.H. (1988) Solubility of aromatic pollutants in mixed solvents. *Chemosphere* 17 (2), p. 285-298.
- NIRMALAKHANDAN, N. N.; SPEECE, R. E. (1988): QSAR model for predicting Henry's constant, *Environ. Sci. Technol.*, 22: 1349-1357.
- OGATA, A.; BANKS, R. B. (1961). A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media: U.S. Geol. Surv. Prof. Papers. 411-A.
- OLIVEIRA, E. (1992): Contaminação de aquíferos por hidrocarbonetos provenientes de vazamento de tanques de armazenamento subterrâneo. Tese de Mestrado, IGC- USP.
- OLIVEIRA, E. (1998): Descontaminação de aquíferos. *Bolhetim da Associação Brasileira de Águas Subterrâneas*, n^{os} 82,83, p. 10.
- OVERCASH, M. R.; MCPETERS, A. L.; DOUGHERTY, E.J.; CARBONELL, R. G. (1991): Diffusion of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin in soil containing organic solvents – *Environ. Sci. Technol.*, 25 (8): 1479-1485.
- PARKER, J. C.; LENHARD, R. J.; KUPPUSAMY, T. (1990): Physics of immiscible flow in porous media, EPA/600/2-87-101, U.S. Environ. Prot. Agency, Ada, Okla.
- PARKER, J. C.; KATYAL, A. K.; KALUARACHCHI, J. J.; LENHARD, R. J.; JOHNSON, T. J.; JAYARAMAN, K.; ÚNLÜ, K.; ZHU, J.L. (1991): Modeling multiphase organic chemical transport in soils and ground water, *EPA/600/2-91/042*, Robert S. Kerr Environ. Res. Lab. Ada, Okla.

- PEDIT, J. A.; MILLER, C. T. (1994): Heterogeneous sorption processes in subsurface systems. Model formulations and applications – *Environ. Sci. Technol.*, 28 (12): 2094-2104.
- PENMAN, H. L. (1940): Gas and vapour movements in the soil. I. The diffusion of vapors through porous solids. – J. Agr. Sci., 30: 437 – 462.
- PETERSON, E.E. (1958): Diffusion in a pore of varying cross section AIChEJ, 4: 343-345.
- PETROBRÁS (1998). A companhia Mapas. Acesso via internet pelo endereço: http://www.petrobras.com.br .
- PINAL,R.; RAO, P.S.; LEE, L.S.; CLINE, P.V. (1990): Cosolvency of partially miscible organic solvents on the solubility of hydrophobic organic chemicals – *Environmental Science & Technology*, 24, p. 639 - 647.
- POULSEN, M.; LEMON e BARKER, J.F. (1991). Chemical fate and impact of oxygenates in groundwater: Solubility of BTEX from gasoline-oxygenate compounds. Health and Environmental Sciences. API Publication. No. 4531. Washington, DC, 113 p.
- POULSEN, T. G.; MOLDRUP, P.; SCHJøNNING, P., MASSMANN, J.W., HANSEN, J.Å (1998): Gas permeability and diffusivity in undisturbed soils. SVE Implications. *Journal of Environmental Engineering*, v.124, 10, p. 979 -986.
- POWERS, S. E. (1992): Dissolution of Nonaqueous Phase Liquids in Saturated Subsurface Systems. Ph.D. Thesis, University of Michigan, 180 p.
- POWERS, S. E. ; LOUREIRO, C. O.; ABRIOLA, L. M.; WEBER JR., W.J. (1991): Theoretical Study of the significance of nonequilibrium dissolution of nonaqueous phase liquids in subsurface systems. *Water Resour. Res.* 27(4), 463-477.
- POWERS, S. L.; ABRIOLA, L. M. and WEBER JR, W. J. (1992): An experimental investigation of NAPL dissolution in saturated subsurface systems: Steady-state mass transfer rates, *Water Resour. Res.* 28(10), 2691-2705.
- POWERS, S. L.; ABRIOLA, L. M. and WEBER JR, W. J. (1994 a): An experimental investigation of nonaqueous phase liquid dissolution in saturated subsurface systems-Transient mass transfer rates, *Water Resour. Res.*, 30(2), 321-332.
- POWERS, S. L.; ABRIOLA, L. M.; DUNKIN, J.S.; WEBER JR, W.J. (1994 b): Phenomenological models for transient NAPL-water mass-transfer processes, *J. Contam. Hydrol.*, 16(1),1-33.

- PROBST, K.; WOHLFAHRT, K. (1979): Empirische Abschätzung effektiver Diffusionskoeffizienten in porösen Systemen – *Chem. –Ing.-Tech.*, 1 (7): 737-739, Weinheim (Verlag-Chemie).
- RAO, P.S.C.; HORNSBY,A.G. (1985). Sorption and Transport of Hydrophobic Organic Chemicals in Aqueous and Mixed Solvent Systems: Model Development and Preliminary Evaluation. *Journal of Environmental Quality*, 14(3) p. 376-383.
- RAO, P.S.C.; LEE,L.S.; PINAL,R. (1990): Cosolvency and sorption of hydrophobic organic chemicals *Environ. Sci. Technol.*, 24 (5), p. 647-654.
- REGGIANI, L. (1999): Postos têm dívida ambiental de R\$ 3 bi. Folha de São Paulo, 2⁴ caderno, p. 1., S. Paulo, 29 de agosto de 1999.
- REISINGER, C.; GRATHWOHL, P.(1996): Formulierung einer Verfahrensempfehlung zur Bestimmung der Emission leichtflüchtiger organischer Schadstoffe (LCKW, BTEX, etc.) aus kontaminierten Böden : Berechnungsverfahren und Methoden. GPI, University of Tübingen, Applied Geology, 89 p.
- RENKIN, E. M. (1954): Filtration, diffusion and molecular sieving through porous cellulose membranes – J. Gen. Physiol., 38: 225-243.
- RIGHETTO, A.M. (1998): Hidrologia e Recursos Hídricos. São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos - USP, 840 p.
- ROLSTON, D. E.; KIRKHAM, D.; NIELSEN, D. R. (1969): Miscible displacement of gases through soil columns. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 33, 488-492.
- ROWE, R. K.; CAERS, C. J.; BARONE, F. (1988): Laboratory determination of diffusion and distribution coefficients of contaminants using undisturbed clayey soil. – *Can. Geotech. J.*, 25: 108-118.
- RUBINO, JT.; YALKOWSKY, S.H. (1987). Cosolvency and deviations from log-linear solubilization. *Pharm. Res.* 4 (3), p. 231-236.
- SALLAM, A.; JURY, W.A.; LETEY, J.(1984): Measurements of gas diffusion coefficient under relatively low air-filled porosity. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48:3-6, Ann Arbor.
- SANTOS, R. C. F. (1996): Impacto do etanol na biodegradação de compostos hidrocarbonetos monoaromáticos em aqüíferos contaminados por derramamento de gasolina. Florianópolis. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina.

- SATTERFIELD, C. N. (1970): Mass transfer in heterogeneous catalysis Cambridge, Ma. (MIT Press), 267 p.
- SATTERFIELD, C. N.; COLTON, C. K. (1973): Restricted diffusion in liquids within fine pores – AIChE J., 19:628.
- SHIU, W.Y.; MAIJANEN, A.; NG, A. L. Y.; MACKAY, D. (1988). Preparation of aqueous solutions of sparingly soluble organic substances: II Multicomponent systems -Hydrocarbon mixtures and petroleum products. *Env. Toxicol. Chem.*, 7:125-137.
- SCHWARZENBACH, R.P.; GSCHWEND, P.M.; IMBODEN, D.M. (1993) Environmental Organic Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, 681p.
- SCHWILLE, F. (1967): The joint problems of the oil and water industries, Institute of Petroleum, London.
- SCHWILLE , F. (1984): Migration of organic fluids immiscible with water in the unsaturated zone. In: Pollutants in porous media – B. Yaron et al. (ed.). Ecol. Stud. 47. Springer-Verlag, New York, p. 27-47.
- SCHWILLE, F. (1988): Dense chlorinated solvents in porous and fractured media: Model experiments. Lewis Publ., Chelsea, MI.
- SEN, P. N.; SCALA, C.; COHEN, M. H. (1981): A self-similar model for sedimentary rocks with application to the dielectric constant of fused glass beads *Geophysics*, 46: 781-795.
- SEN, P. N.; SCALA, C.; COHEN, M. H. (1984): Grain shape effect on dielectric and electrical properties of rocks – *Geophysics*, 49: 586.
- SHACKELFORD, C. D. (1991): Laboratory diffusion testing for waste disposal A review. J. Cont. Hydrol., 7: 177-217.
- SHANTE, V. K. S.; KIRKPATRICK, S. (1971): An introduction to percolation theory Adv. Phys., 20: 352-357.
- SHIMAMURA, K. (1992): Gas diffusion through compacted sands. *Soil Science*, 153 (4): 274-279.
- SING, K. S. W., EVERETT, D. H.; HANEL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. (1985): Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity – Pure and Appl. Chem., 57 (4): 603-619.

- SLEEP, B. E. and SYKES, J. F. (1989): Modeling the transport of volatile organics in variably saturated media, *Water Resour. Res.*, 25(1), 81-92.
- TAHERIAN, M. R.; KENYON, W.E.; SAFINYA, K. A. (1990): Measurement of dielectric response of water-saturated rocks. *Geophysics*, 55 (12): 1530-1541.
- THOMAS, M. M. ; CLOUSE, J. A. (1990 a): Primary migration by diffusion through kerogen: I. Model experiments with organic-coated rocks – *Geochim. Cosmochim Acta*, 54: 2775-2779.
- THOMAS, M. M. ; CLOUSE, J. A. (1990 b): Primary migration by diffusion through kerogen: II. Hydrocarbon diffusivities in kerogen – *Geochim. Cosmochim Acta*, 54: 2781-2792.
- THOMAS, M. M. ; CLOUSE, J. A. (1990 c): Primary migration by diffusion through kerogen: III. Calculation of geological fluxes – *Geochim. Cosmochim Acta*, 54: 2793-2797.
- THOMPSON, A. H.; KATZ, A. J.; KROHN, C. E. (1987): The microgeometry and transport properties of sedimentary rock *Adv. Phys.*, 36 (5): 625-694.
- THORSTENSON, D. C.; POLLOCK, D. W. (1989): The adequacy of Fick's law. Ver. Geophys., 27, 61-78.
- TREMBLAY, D.; TULIS, D.;KOSTECKI, P.; EWALD, K. (1995): Innovation skyrockets at 50,000 LUST sites: Soil and Groundwater Cleanup, p. 6-13.
- ULLMAN, W.J.; ALLER, R.C. (1982): Diffusion coefficients in nearshore marine sediments - *Limnol. Oceanagr.*, 27: 552-556.
- U.S.GEOLOGICAL SURVEY (1998) : Simulating transport of volatile organic compounds in the unsaturated zone using the computer model R-UNSAT. Acesso via internet pelo endereço: http://water.usgs.gov/pubs/FS/FS-019-98.
- U.S.GEOLOGICAL SURVEY (1997) : Documentation of R-UNSAT, a computer model for the simulation of reactive, multispecies transport in the unsaturated zone. Lahvis, M.A. e Baehr, A. L. Acesso via internet pelo endereço: http://nj.usgs.gov/
- VAN DAM, J. (1967): The migration of hydrocarbons in water-bearing stratum. In: *The joint problems of the oil and water industries Proceedings of a Symposium*, edited by P. Hepple, Institute of Petroleum, London, p. 55 88.

- VAN DER WAARDEN, M.; BRIDIE, A. L. A. M.; GROENEWOUD, W. M. (1971): Transport of mineral oil components to groundwater: I. Model experiments on the transfer of hydrocarbons from a residual oil zone to trickling water. *Water Res.* 5: 213 – 226.
- VERSCHWEREN, K. (1996) Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, 3rd ed.; Van Nostrand Reinhold, New York, 1310 p.
- WAGNER, N.; BALBERG, I. (1987): Anamolous diffusion and continuum percolation *J.Stat. Phys.*, 49 (1/2): 369 382.
- WAKAO, N.; OTANI, S.; SNITH, J. M. (1965): Significance of pressure gradients in porous media: I. Diffusion and flow in fine capillaries. *Appl. Ind. Chem. Eng. J.*, 11, 435 439.
- WAKAO, N.; SMITH, J. M. (1962): Diffusion in catalyst pellets Chem. Eng. Sci., 17: 825 834
- WEBER, W. J. (1972): Physicochemical processes for water quality control. New York: John Wiley & Sons.
- WEBER, W. J.; McGINLEY, P. M.; KATZ, L. E. (1991) Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models, and effects on contaminant fate and transport. *Water Res.* 25 (5): 499 – 528.
- WEEKS, E. P.; EARP, D. E.; THOMPSON, G. M. (1982): Use of athmospheric fluorocarbons F11 and F12 to determine the diffusion parameters of the unsaturated zone in the Southern High Plains of Texas – *Water Resour. Res.*, 18 (5): 1365 – 1378.
- WEIβ, H. (1998) : Säulenversuche zur Gefahrenbeurteilung für das Grundwasser an PAKkontaminierten Standorten. Dissertation am Lehrstuhl für Angewandte Geologie, Universität Tübingen.
- WHEALAN, J. K.; HUNT, J. M.; JASPER, J.; HUC, A. (1984): Migration of C1-C8 hydrocarbons in marine sediments. – Org. Geochem., 6: 683-694, Great Britain (Pergamon).
- WILKE, C. R.; CHANG, P. (1955): Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions AIChE J., 1: 264 – 270.
- WILKE, C. R.; LEE, C.Y. (1955): Estimation of diffusion coefficients for gases and vapors – Ind. Eng. Chem., 47: 1253 – 1257.

- WONG, P. Z. (1988): The statistical physics of sedimentary rock *Phys. Today*, 41(12): 24 32.
- WONG, P.Z.; KOPLIK, J.; TOMANIC, J. P. (1984): Conductivity and permeability of rocks – Phys. Ver. B., 30 (11): 6606 – 6614.
- WOOD, J. T.; GREENWOOD, D. J. (1971): Distribution of carbon dioxide and oxygen in the gas phase of aerobic soils. *J. Soil Sci.*, 22, 281 288.
- WORCH, E. (1993): Eine neue Gleichung zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten gelöster Stoffe Vom Wasser, 81: 289 297.
- YALKOWSKY, S.H (1985). Project Completion Report, CR 811852-01. U.S. Environmental Protection Agency, Ada, OK.
- YALKOWSKY, S.H (1986). Project Completion Report, CR 812581-01. U.S. Environmental Protection Agency, Ada, OK.
- YALKOWSKY,S.H. VALVANI, S.C.; AMIDON,G.L. (1976) Solubility of Nonelectrolytes in Nonpolar Drugs in Mixed Solvents. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 65 (10), 1488-1494.
- YALKOWSKY, S.H. e ROSEMAN, T. (1981): Solubilization of drugs by cosolvents Techniques of solubilization of drugs, Yalkowsky, S.H. (Ed.), Marcel Deckker, Inc., New York, p. 91 – 134.
- ZALIDIS, G.C.; ANNABLE, M. D.; WALLACE, R. B.; HAYDEN, N.D.; VIOCE, T.C. (1991): A laboratory method for studying the aqueous phase transport of dissolved constituents from residually held NAPL in unsaturated soil columns. *J. Contam. Hydrol.* 8: 143-156.

APÊNDICE 1

Cromatografia Gasosa

Neste apêndice descreve-se a técnica de cromatográfica gasosa utilizada para análise da concentração dos compostos da gasolina na fase aquosa, tanto nos ensaios de equilíbrio em lote, como nos ensaios de dissolução e, na fase gasosa no ensaio de difusão em solos não saturados.

A cromatografia é o processo de separação de compostos de uma mistura, em compostos individuais. Há numerosas técnicas cromatográficas e instrumentos correspondentes sendo que a cromatografia gasosa é uma técnica muito utilizada para análise de hidrocarbonetos. Para que um composto seja analisado por cromatografia gasosa é necessário que este apresente volatilidade e estabilidade térmica suficiente. Na Figura A são apresentadas as principais partes de um sistema de cromatografia básico.

Para análise da concentração dos compostos da gasolina na fase aquosa é necessário escolher um dos dois procedimentos: pode-se fazer a injeção direta da amostra de água no cromatógrafo gasoso ou coletá-la em vidros *headspace*. Nas análises em vidros *headspace*, amostras de água são colocadas em contato com um volume finito de ar.

A amostra normalmente é introduzida no injetor com uma seringa ou com um dispositivo externo (quando se trabalha com o *headspace*). O injetor normalmente é aquecido entre 150 a 250°C o que faz com que os compostos orgânicos da amostra volatilizem. Ao serem volatilizados, os compostos são transportados pelo gás transportador através da coluna a uma velocidade principalmente determinada pelas suas propriedades físicas e pela temperatura e composição da coluna. Esta é mantida a uma temperatura controlada. O composto móvel mais rápido sai primeiro da coluna e é seguido pelos compostos restantes, em ordem correspondente. Os compostos entram no detector aquecido, na mesma ordem que vão saindo da coluna. Um sinal eletrônico é gerado pela interação do composto com o detector. O tamanho do sinal é registrado por um sistema de dados e é plotado contra o tempo decorrido para produzir um cromatograma.



Figura A - Componentes básicos de um sistema de cromatografia gasosa

APÊNDICE 2

Tabelas de Cálculo das Concentrações Aquosas dos Hidrocarbonetos da Gasolina para diferentes Proporções Volumétricas Gasolina/Água

la gasolina
orgânicos d
compostos
aquosas dos
concentracoes a
Calculo das

Gasolina

Solubilidade à 20 C MW1

108MW2 105

Proporção gasolina/água

:100ml	Hexeno	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	p-Xileno	o-Xileno	Isopropilbenzeno	Propilbenzeno	1,2,4 MB	1,2,3 TMB	1,3,5 TMB	Indano	Naftaleno
ina (g)	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	. 0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74
(0)	0.0153476	0.01332	0.06142	0.0252	0.0592	0.0111	0.003108	0.0074	0.05328	0.01051	0.0111	0.00534	0.010804
(L)	1.18E-01	0.11822	0.11822	0.11822	0.11822	0.11822	0.11822	0.11822	0.11822	0.11822	0.11822	0.11822	0.11822
(T)	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Kow	4.11	2.13	2.69	3.15	3.15	2.77	3.66	3.57	3.65	3.41	3.42	2.92	3.37
	11863.96	309.26	1213.58	4641.27	4795.98	4388.11	12971.53	15400.75	14355.43	11262.91	17572.00	7633.42	8126.19
g/L)	15.20	9.64	55.97	24.57	57.78	10.81	3.08	7.34	52.84	10.40	11.03	5.26	10.65
[]/f	0.05	1.78	0.5348	0.1612	0.156	0.1705	0.0653	0.055	0.059	0.0752	0.0482	0.1091	0.111
mol/l]	0.0006	0.0228	0.0058	0.0015	0.0015	0.0016	2000.0	0.0005	0.0005	9000'0	0.0004	6000'0	0.0009
Jewicht [g/mol]	84.17	78.11	92.1	106.17	106.17	106.17	120.2	120.2	120.19	120.19	120.19	118.18	128
	740	740	740	740	740	740	240	740	740	740	740	740	740
g/L]	0.0013	0.0312	0.0461	0.0053	0.0120	0.0025	0.0002	0.0005	0.0037	6000'0	0.0006	2000.0	0.0013
_{nax} [mg/L]	1.2809	31.1591	46.1135	5.2942	12.0455	2.4630	0.2374	0.4768	3.6808	0.9234	0.6274	0.6888	1.3103
_{in} [mg/L]	1.3175	32.0493	47.4311	5.4454	12.3897	2.5333	0.2442	0.4904	3.7860	0.9498	0.6453	0.7085	1.3478

Proporção gasolina/água

10ml:100ml	Hexeno	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	p-Xileno	o-Xileno	Isopropilbenzeno	Propilbenzeno	1,2,4 MB	1,2,3 TMB	1,3,5 TMB	Indano	Naftaleno
Gasolina (g)	7.4	7.4	1.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4
Mc (g)	0.153	0.133	0.614	0.252	0.592	0.111	0.031	0.074	0.533	0.105	0.111	0.053	0.108
/W (L)	0.109	0.109	0.109	0.109	0.109	0.109	0.109	0.109	0.109	0.109	0.109	0.109	0.109
Vc (L)	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010
log Kow	4.11	2.13	3 2.69	3.15	3.15	2.77	3.66	3.57	3.65	3.41	3.42	2.92	3.37
\mathbf{K}_{TW}	11862.803	309.234	1213.579	4641.269	4795.978	4388.109	12971.532	15400.747	14355.434	11262.907	17572.004	7633.421	8126.190
Cc (g/L)	15.334	12.867	60.873	25.141	59.066	11.073	3.105	7.395	53.240	10.500	11.093	5.332	10.790
S _{w,scl} [g/l]	0.050	1.780	0.535	0.161	0.156	0.171	0.065	0.055	0.059	0.075	0.048	0.109	0.111
S _{w,scl} [mol/]]	0.001	0.023	0.006	0.002	0.001	0.002	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.001
Massa Molecular [g/mol]	84.17	78.11	92.10	106.17	106.17	106.17	120.20	120.20	120.19	120.19	120.19	118.18	128.00
d	740.00	740.00	740.00	740.00	740.00	740.00	740.00	740.00	740.00	740.00	740.00	740.00	740.00
C _W [g/L]	0.0013	0.0416	0.0502	0.0054	0.0123	0.0025	0.002	0.005	0.0037	0.0009	0.0006	0.0007	0.0013
C _{W max} [mg/L]	1.2924	41.6040	50.1553	5.4163	12.3145	2.5231	0.2394	0.4801	3.7083	0.9322	0.6312	0.6985	1.3276
C _{w min} [µg/L]	1.3294	42.7926	51.5883	5.5711	12.6663	2.5951	0.2462	0.4938	3.8143	0.9588	0.6493	0.7184	1.3656
$S_w = $ solubilidade aquosa; ¹	$V_w = volume d\epsilon$	e água; $M_c = 1$	massa do com	posto; $C_w = coi$	ncentração ac	$guosa; K_{tw} =$	coeficiente de partiç	ão gasolina-água					

gasolina
da
orgânicos
compostos
dos
aquosas
concentracoes
das
Calculo 6

Proporção gasolina/água

	37	32	11	35	37	61	20	[]	6(38	1 0	[3	14	33
Naftaleno	0.3	0.00540	0.1194	0.000	3.3	8126.1	10.5	0.11	0.000	12	74	0.001	1.291	1.328
ndano	0.37	0.00267	0.11941	0.0005	2:92	7633.42	5.18	0.1091	0.0009	118.18	740	0.0007	0.6783	0.6976
1,3,5 TMB I	0.37	0.00555	0.11941	0.0005	3.42	17572.00	10.95	0.0482	0.0004	120.19	740	0.0006	0.6232	0.6410
l,2,3 TMB	0.37	0.005255	0.11941	0.0005	3.41	11262.91	10.29	0.0752	0.0006	120.19	740	0.0009	0.9137	0.9398
l,2,4 MB	0.37	0.02664	0.11941	0.0005	3.65	14355.43	52.41	0.059	0.0005	120.19	740	0.0037	3.6504	3.7547
ropilbenzeno	0.37	0.0037	0.11941	0.0005	3.57	15400.75	7.29	0.055	0.0005	120.2	740	0.0005	0.4731	0.4866
sopropilbenze	0.37	0.001554	0.11941	0.0005	3.66	12971.53	3.05	0.0653	0.0005	120.2	740	0.0002	0.2352	0.2420
D-Xileno	0.37	0.00555	0.11941	0.0005	2.77	4388.11	10.53	0.1705	0.0016	106.17	740	0.0024	2.3988	2.4673
p-Xileno	0.37	0.0296	0.11941	0.0005	3.15	4795.98	56.39	0.156	0.0015	106.17	740	0.0118	11.7570	12.0929
Etilbenzeno 1	0.37	0.0126	0.11941	0.0005	3.15	4641.27	23.97	0.1612	0.0015	106.17	740	0.0052	5.1633	5.3109
Tolueno	0.37	0.03071	0.11941	0.0005	2.69	1213.58	51.32	0.5348	0.0058	92.1	740	0.0423	42.2845	43.4926
Benzeno	0.37	0.00666	0.11941	0.0005	2.13	309.23	7.52	1.78	0.0228	78.11	740	0.0243	24.3018	24.9962
Hexeno	0.37	0.0076738	1.19E-01	0.0005	4.11	11862.80	15.04	0.05	0.0006	84.17	740	0.0013	1.2681	1.3043
0,5 ml:100ml	Gasolina (g)	Mc (g)	VW (L)	Vc (L)	log Kow	K_{TW}	Cc (g/L)	S _{w,scl} [g/l]	S _{w,scl} [mol/l]	Massa Molecular [g/mol]	d	C _w [g/L]	C _{W max} [mg/L]	C _{W min} [mg/L]

Proporção gasolina/água													
50 ul:100ml	Hexeno	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	p-Xileno	o-Xileno	Isopropilbenze	Propilbenzeno	1,2,4 MB	1,2,3 TMB	1,3,5 TMB	Indano	Naftaleno
Gasolina (g)	0.0370	0.0370	0.0370	0.0370	0.0370	0.0370	0.0370	0.0370	0.0370	0.0370	0.0370	0.0370	0.0370
Mc (g)	0.0008	0.0007	0.0031	0.0013	0:0030	0.0006	0.0002	0.0004	0.0027	0.0005	0.0006	0.0003	0.0005
VW (L)	0.1194	0.1194	0.1194	0.1194	0.1194	0.1194	0.1194	0.1194	0.1194	0.1194	0.1194	0.1194	0.1194
V _{c (L)}	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
log Kow	4.11	2.13	2.69	3.15	3.15	2.77	3.66	3.57	3.65	3.41	3.42	2.92	3.37
K_{TW}	11862.80	309.23	1213.58	4641.27	4795.98	4388.11	12971.53	15400.75	14355.43	11262.91	17572.00	7633.42	8126.19
C _{C (g/L)}	12.78	1.53	20.69	16.64	39.52	7.19	2.62	6.41	45.68	8.67	9.77	4.07	8.35
S _{w,scl} [g/l]	0.0500	1.7800	0.5348	0.1612	0.1560	0.1705	0.0653	0.0550	0.0590	0.0752	0.0482	0.1091	0.1110
S _{w,scl} [mol/1]	0.0006	0.0228	0.0058	0.0015	0.0015	0.0016	0.0005	0.0005	0.0005	0.0006	0.0004	0.0009	0.0009
Massa Molecular [g/mol]	84.17	78.11	92.10	106.17	106.17	106.17	120.20	120.20	120.19	120.19	120.19	118.18	128.00
d	740.00	740.00	740.00	740.00	740.00	740.00	740.00	740.00	740.00	740.00	740.00	740.00	740.00
C _w [g/L]	0.0011	0.0049	0.0171	0.0036	0.0082	0.0016	0.0002	0.0004	0.0032	0.0008	0.0006	0.0005	0.0010
C _{W max} [mg/L]	1.0768	4.9375	17.0510	3.5846	8.2395	1.6379	0.2023	0.4159	3.1818	0.7698	0.5561	0.5328	1.0274
C _{w min} [mg/L]	1.1076	5.0786	17.5382	3.6870	8.4749	1.6847	0.2081	0.4278	3.2727	0.7918	0.5719	0.5480	1.0568

 $S_w =$ solubilidade aquosa; $V_w =$ volume de água; $M_c =$ massa do composto; $C_w =$ concentração aquosa; $K_{w} =$ coeficiente de partição gasolina-água

gasolina
da
orgânicos
compostos
dos
aquosas
concentracoes
las
Calculo c

Proporção gasolina/água

10 ul:100ml	Hexeno	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	p-Xileno	o-Xileno	Isopropilbenze	Propilbenzeno	1,2,4 MB	1,2,3 TMB	1,3,5 TMB	Indano	Naftaleno
Gasolina (g)	0.0074	0.0074	0.0074	0.0074	0.0074	0.0074	0.0074	0.0074	0.0074	0.0074	0.0074	0.0074	0.0074
Mc (g)	0.0002	0.0001	0.0006	0.0003	0.0006	0.0001	0.0000	0.0001	0.0005	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
VW (L)	1.19E-01	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941
Vc (L)	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001
log Kow	4.11	2.13	2.69	3.15	3.15	2.77	3.66	3.57	3.65	3.41	3.42	2.92	3.37
K_{TW}	11862.80	309.23	1213.58	4641.27	4795.98	4388.11	12971.53	15400.75	14355.43	11262.91	17572.00	7633.42	8126.19
Cc (g/L)	7.65	0.34	5.67	7.05	16.96	2.98	1.62	4.17	29.09	5.10	6.61	2.08	4.38
S _{w,scl} [g/l]	0.05	1.78	0.5348	0.1612	0.156	0.1705	0.0653	0.055	0.059	0.0752	0.0482	0.1091	0.111
S _{w,sci} [mol/l]	0.0006	0.0228	0.0058	0.0015	0.0015	0.0016	0.0005	0.0005	0.0005	0.0006	0.0004	0.0009	0.0009
Massa Molecular [g/mol]	84.17	78.11	92.1	106.17	106.17	106.17	120.2	120.2	120.19	120.19	120.19	118.18	128
d	740	740	740	740	740	740	740	740	740	740	740	740	740
C _w [g/L]	0.0006	0.0011	0.0047	0.0015	0.0035	0.0007	0.0001	0.0003	0.0020	0.0005	0.0004	0.0003	0.0005
C _{W max} [mg/L]	0.6447	1.0872	4.6686	1.5195	3.5367	0.6797	0.1247	0.2706	2.0259	0.4529	0.3761	0.2728	0.5383
C _{W min} [mg/L]	0.6631	1.1183	4.8020	1.5630	3.6378	0.6991	0.1283	0.2784	2.0838	0.4658	0.3868	0.2806	0.5537

5 ul:100ml	Hexene	Benzene	Toluene	Ethylbenzenep	-Xylene	o-Xylene	Isopropylbenze	Propylbenzene	1,2,4 MB	1,2,3 TMB	1,3,5 TMB	Indane	Naphthalein
Benzin (g)	0.0037	0.0037	0.0037	0.0037	0.0037	0.0037	0.0037	0.0037	0.0037	0.0037	0.0037	0.0037	0.0037
Mc (g)	7.6738E-05	0.0000666	0.0003071	0.000126	0.000296	0.0000555	0.00001554	0.000037	0.0002664	0.00005255	0.0000555	0.0000267	0.00005402
VW (L)	1.19E-01	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941
V _{c (L)}	0.000005	0.000005	0.000005	0.000005	0.000005	0.000005	0.000005	0.000005	0.000005	900000.0	0.000005	0.000005	0.000005
log Kow	4.11	2.13	2.69	3.15	3.15	2.77	3.66	3.57	3.65	3.41	3.42	2.92	3.37
K _{TW}	11862.80	309.23	1213.58	4641.27	4795.98	4388.11	12971.53	15400.75	14355.43	11262.91	17572.00	7633.42	8126.19
Cc (g/L)	5.09	0.17	2.97	4.10	9.90	1.72	1.09	2.90	20.00	3.37	4.71	1.29	2.74
S _{w,scl} [g/l]	0.05	1.78	0.5348	0.1612	0.156	0.1705	0.0653	0.055	0.059	0.0752	0.0482	0.1091	0.111
S _{w,sci} [mol/1]	0.0006	0.0228	0.0058	0.0015	0.0015	0.0016	0.0005	0.0005	0.0005	0.0006	0.0004	0.0009	0.0009
Massa Molecular [g/mol]	84.17	78.11	92.1	106.17	106.17	106.17	120.2	120.2	120.19	120.19	120.19	118.18	128
d	740	740	740	740	740	740	740	740	740	240	740	740	740
C _w [g/L]	0.00043	0.00055	0.00245	0.00088	0.00206	0.00039	0.0008	0.00019	0.00139	0£000'0	0.00027	0.00017	0.00034
C _{W max} [mg/L]	0.42932	0.55056	2.44720	0.88340	2.06410	0.39260	0.08433	0.18836	1.39326	0.29902	0.26774	0.16942	0.33751
C _{W min} [mg/L]	0.44159	0.56629	2.51712	0.90864	2.12307	0.40382	0.08673	0.19374	1.43307	0:30756	0.27539	0.17427	0.34715

 $S_w =$ solubilidade aquosa; $V_w =$ volume de água; $M_c =$ massa do composto; $C_w =$ concentração aquosa; $K_w =$ coeficiente de partição gasolina-água

asolina
da g
orgânicos
compostos
dos
aquosas
concentracoes
das
Calculo

Proporção gasolina/água

ndano	0.074	0.0005	0.11941	0.0001	2.92	7633.421	4.618	0.1091	0.0009	118.18	740	0.0006	0.6049	0.6221
1,3,5 TMB	0.074	0.0011	0.11941	0.0001	3.42	17572.004	10.394	0.0482	0.0004	120.19	740	0.0006	0.5914	0.6083
1,2,3 TMB	0.074	0.0011	0.11941	0.0001	3.41	11262.907	9.503	0.0752	0.0006	120.19	740	0.0008	0.8436	0.8677
1,2,4 MB	0.074	0.0053	0.11941	0.0001	3.65	14355.434	49.188	0.059	0.0005	120.19	740	0.0034	3.4261	3.5240
ropilbenzeno	0.074	0.0007	0.11941	0.0001	3.57	15400.747	6.868	0.055	0.0005	120.2	740	0.0004	0.4459	0.4586
Isopropilbenzeno	0.074	0.0003	0.11941	0.0001	3.66	12971.532	2.846	0.0653	0.0005	120.2	740	0.0002	0.2194	0.2257
o-Xileno	0.074	0.0011	0.11941	0.0001	2.77	4388.109	8.726	0.1705	0.0016	106.17	740	0.0020	1.9883	2.0451
p-Xileno	0.074	0.0059	0.11941	0.0001	3.15	4795.978	47.399	0.156	0.0015	106.17	740	0.0099	9.8820	10.1644
Etilbenzeno	0.074	0.0025	0.11941	0.0001	3.15	4641.269	20.043	0.1612	0.0015	106.17	740	0.0043	4.3181	4.4414
Tolueno	0.074	0.0061	0.11941	0.0001	2.69	1213.579	30.958	0.5348	0.0058	92.1	740	0.0255	25.5075	26.2363
Benzeno '	0.074	0.0013	0.11941	0.0001	2.13	309.234	2.740	1.78	0.0228	78.11	740	0.0089	8.8594	9.1126
Hexeno	0.074	0.0015	1.19E-01	0.0001	4.11	11862.803	13.944	0.05	0.0006	84.17	740	0.0012	1.1753	1.2089
100 ul:100ml	Gasolina (g)	Mc (g)	VW (L)	V _{c (L)}	log Kow	${ m K}_{ m TW}$	Cc (g/L)	S _{w,scl} [g/l]	S _{w,scl} [mol/1]	Massa Molecular [g/mol]	d	C _w [g/L]	C _{W max} [mg/L]	C _{w min} [mg/L]

1 ul:100ml	Hexeno	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	p-Xileno	o-Xileno	Isopropilbenzeno	Propilbenzeno	1,2,4 MB	1,2,3 TMB	1,3,5 TMB	Indano
Gasolina (g)	0.00074	0.00074	0.00074	0.00074	0.00074	0.00074	0.00074	0.00074	0.00074	0.00074	0.00074	0.00074
Mc (g)	1.5348E-05	1.332E-05	0.00006142	0.0000252	0.0000592	0.0000111	0.000003108	0.0000074	0.00005328	0.00001051	0.0000111	5.34E-06
VW (L)	1.19E-01	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941
V _{c (L)}	0.000001	0.000001	0.000001	0.000001	0.000001	0.000001	0.000001	0.000001	0.000001	0.000001	0.00001	0.000001
log Kow	4.11	2.13	2.69	3.15	3.15	2.77	3.66	3.57	3.65	3.41	3.42	2.92
\mathbf{K}_{TW}	11862.80	309.23	1213.58	4641.27	4795.98	4388.11	12971.53	15400.75	14355.43	11262.91	17572.00	7633.42
$C_{C_{(g/L)}}$	1.39	0.03	0.62	0.94	2.29	0.39	0:30	0.85	5.72	0.91	1.42	0.32
S _{w,scl} [g/l]	0.05	1.78	0.5348	0.1612	0.156	0.1705	0.0653	0.055	0.059	0.0752	0.0482	0.1091
S _{w,scl} [mol/1]	0.0006	0.0228	0.0058	0.0015	0.0015	0.0016	0.0005	0.0005	0.0005	0.0006	0.0004	0.0009
Massa Molecular [g/mol]	84.17	78.11	92.1	106.17	106.17	106.17	120.2	120.2	120.19	120.19	120.19	118.18
þ	740	740	740	740	740	740	740	740	740	740	740	740
C _w [g/L]	0.00012	0.00011	0.00051	0.00020	0.00048	0.00000	0.00002	0.00005	0.00040	80000.0	0.00008	0.00004
C _{W max} [mg/L]	0.11690	0.11125	0.50914	0.20312	0.47658	0.08965	0.02348	0.05489	0.39827	0.08042	0.08102	0.04203
C _{w min} [mg/L]	0.12024	0.11443	0.52368	0.20893	0.49020	0.09221	0.02415	0.05645	0.40965	0.08272	0.08334	0.04323

 $S_w =$ solubilidade aquosa; $V_w =$ volume de água; $M_c =$ massa do composto; $C_w =$ concentração aquosa; $K_w =$ coeficiente de partição gasolina-água
Cálculo da concentração aquosa dos compostos da gasolina com 20% de etanol

108

MW2

105

ina Solubilidade MW1

Gasolina

Proporção gasolina oxigenada/água

1 ml: 100ml	Hexeno	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	p-Xileno	o-Xileno	Isopropilbenze	Propilbenzend	1,2,4 MB	1,2,3 TMB	1,3,5 TMB	Indano	Naftaleno
Gasolina (g)	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74	0.74
Mc (g)	0.0153476	0.01332	0.06142	0.0252	0.0592	0.0111	0.003108	0.0074	0.05328	0.01051	0.0111	0.00534	0.010804
VW (L)	1.18E-01	0.11822	0.11822	0.11822	0.11822	0.11822	0.11822	0.11822	0.11822	0.11822	0.11822	0.11822	0.11822
Vc (L)	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
log Kow	4.11	2.13	2.69	3.15	3.15	2.77	3.66	3.57	3.65	3.41	3.42	2.92	3.37
K _{TW}	11863.9619	309.263777	1213.69804	4641.72279	4796.44689	4388.53791	12972.7995	15402.2511	14356.8362	11264.0071	17573.7206	7634.16699	8126.98413
Cc (g/L)= Ct ??	15.1961757	9.6363739	55.968409	24.5741219	57.7759718	10.8088279	3.07993284	7.34363393	52.8448541	10.4008393	11.0258283	5.25856769	10.6490919
S _w [g/l]	0.05	1.78	0.5348	0.1612	0.156	0.1705	0.0653	0.055	0.059	0.0752	0.0482	0.1091	0.111
Sw [mol/l]	0.00059404	0.02278838	0.00580673	0.00151832	0.00146934	0.00160592	0.00054326	0.00045757	0.00049089	0.00062568	0.00040103	0.00092317	0.00086719
Massa Molecular [g/mol]	84.17	78.11	92.1	106.17	106.17	106.17	120.2	120.2	120.19	120.19	120.19	118.18	128
β	740	740	740	740	740	740	740	740	740	740	740	740	740
f	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
Q	6.4	3.7	4.04	4.94	4.81	4.62	6.1	9	5.44	6.02	5.5	5.4	4.61
C _w [g/L]	0.00128087	0.03115908	0.04611395	0.00529418	0.01204558	0.00246297	0.00023741	0.00047679	0.00368081	0.00092337	0.0006274	0.00068882	0.00131034
C _{W max} [mg/L]	1.28086855	31.1590771	46.1139484	5.29418127	12.0455773	2.46296788	0.23741466	0.47678965	3.68081474	0.92336938	0.62740432	0.6888201	1.31033748
C _{W min} [mg/L]	1.3174648	32.0493365	47.4314898	5.4454436	12.3897367	2.53333839	0.24419794	0.49041221	3.78598087	0.94975136	0.64533016	0.70850068	1.34777569
Ss,m [mg/l]	1.35687243	32.6001083	48.3222075	5.57074481	12.6672423	2.58781488	0.2511551	0.50415175	3.88202578	0.97644981	0.66188412	0.72634051	1.37669464

10ml:100ml	Hexeno	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	p-Xileno	o-Xileno	Isopropilbenze	Propilbenzend	1,2,4 MB	1,2,3 TMB	1,3,5 TMB	Indano	Vaftaleno
Gasolina (g)	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4
Mc (g)	0.153476	0.1332	0.6142	0.252	0.592	0.111	0.03108	0.074	0.5328	0.1051	0.111	0.0534	0.10804
VW (L)	1.09E-01	0.10897	0.10897	0.10897	0.10897	0.10897	0.10897	0.10897	0.10897	0.10897	0.10897	0.10897	0.10897
Vc (L)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
log Kow	4.11	2.13	2.69	3.15	3.15	2.77	3.66	3.57	3.65	3.41	3.42	2.92	3.37
K _{TW}	11863.9619	309.263777	1213.69804	4641.72279	4796.44689	3580.12303	12972.7995	15402.2511	14356.8362	11264.0071	17573.7206	7634.16699	8126.98413
C _C (g/L)	15.3335162	12.8666402	60.8734571	25.1409785	59.065809	11.0663169	3.10539151	7.39476825	53.2395906	10.4998423	11.0931214	5.33238856	10.7895329
S _{w,sd} [g/l]	0.05	1.78	0.5348	0.1612	0.156	0.209	0.0653	0.055	0.059	0.0752	0.0482	0.1091	0.111
S _{w,sci} [mol/l]	0.00059404	0.02278838	0.00580673	0.00151832	0.00146934	0.00196854	0.00054326	0.00045757	0.00049089	0.00062568	0.00040103	0.00092317	0.00086719
Massa Molecular [g/mol]	84.17	78.11	92.1	106.17	106.17	106.17	120.2	120.2	120.19	120.19	120.19	118.18	128
d	740	740	740	740	740	740	740	740	740	740	740	740	740
÷	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Q	6.4	3.7	4.04	4.94	4.81	4.62	6.1	9	5.44	6.02	5.5	5.4	4.61
C _w [g/L]	0.00129244	0.0416041	0.05015536	0.0054163	0.01231449	0.00309104	0.00023938	0.00048011	0.00370831	0.00093216	0.00063123	0.00069849	0.00132762
C _{W max} [mg/L]	1.29244483	41.6040969	50.1553557	5.41630331	12.3144925	3.09104374	0.23937713	0.48010958	3.70830941	0.93215871	0.63123352	0.6984899	1.32761831
C _{W min} [µg/L]	1.32937183	42.7927854	51.5883658	5.57105484	12.6663351	3.17935928	0.24621648	0.49382699	3.8142611	0.95879181	0.64926876	0.71844676	1.36555026
Ss,m [mg/l]	1.78503391	50.7423475	62.1372131	6.99419012	15.8070553	3.93314183	0.32607471	0.65099076	4.90016178	1.26509843	0.83642019	0.92128625	1.68852576
S _w = solubilidade aquosa; ¹	V _w = volume d€	∋ água; M _c = m	assa do compo	osto; C _w = conc	sentração aquc	sa; K _{tw} = coef	iciente de parti	ção gasolina-á	igua; f = fração	de etanol na	água; σ = potê	ncia de cosolv	ência

etanol
de
20%
com
gasolina
da
compostos
dos
aquosa
concentração
da
Cálculo

Proporção gasolina oxigenada/água

oue	0.37	005402	.11941	0.0005	3.36	.98413	355764	0.111	386719	128	740	0.001	4.61	129145	144788	334639	252178	
Naftal€	2	2 0.1	1	2	2	9 8126	9 10.45	1	7 0.00(3	C	1	4	2 00.00	2 1.29	2 1.328	4 1.342	
Indano	0.37	0.00267	0.1194	0.000	2.92	7634.1669	5.17801589	0.109	0.00092317	118.18	74(.00.0	5.4	0.00067827	0.67826862	0.69764772	0.706376	
,3,5 TMB	0.37	0.00555	0.11941	0.0005	3.42	17573.7206	10.9511778	0.0482	0.00040103	120.19	740	0.001	5.5	0.00062316	0.62315647	0.64096094	0.64912983	
2,3 TMB 1	0.37	0.00555	0.11941	0.0005	3.41	11264.0071	10.8695434	0.0752	0.00062568	120.19	740	0.001	6.02	0.00096498	0.96498017	0.99255103	1.00640513	
,2,4 MB 1,	0.37	0.005255	0.11941	0.0005	3.65	14356.8362	10.3380312	0.059	0.00049089	120.19	740	0.001	5.44	0.00072008	0.72007725	0.74065089	0.74998668	
Propilbenzeno 1	0.37	0.02664	0.11941	0.0005	3.63	15402.25108	52.46647965	0.055	0.000457571	120.2	740	0.001	9	0.003406416	3.406416333	3.503742514	3.552484428	
sopropilbenzeno	0.37	0.0037	0.11941	0.0005	3.66	12972.79953	7.266233811	0.0653	0.000543261	120.2	740	0.001	6.1	0.000560113	0.560113011	0.57611624	0.584265332	
o-Xileno I	0.37	0.00555	0.11941	0.0005	2.77	4388.53791	10.5271241	0.1705	0.00160592	106.17	740	0.001	4.62	0.00239878	2.39877706	2.46731354	2.49370079	
o-Xileno	0.37	0.0296	0.11941	0.0005	3.15	4796.44689	56.3921758	0.156	0.00146934	106.17	740	0.001	4.81	0.01175707	11.7570729	12.0929893	12.2276688	
Etilbenzeno	0.37	0.0126	0.11941	0.0005	3.15	4641.72279	23.9668863	0.1612	0.00151832	106.17	740	0.001	4.94	0.00516336	5.16336012	5.31088469	5.37163967	
Tolueno	0.37	0.03071	0.11941	0.0005	2.69	1213.69804	51.3214512	0.5348	0.00580673	92.1	740	0.001	4.04	0.04228519	42.285189	43.4933372	43.8998193	
Benzeno	0.37	0.00666	0.11941	0.0005	2.13	309.263777	7.51599242	1.78	0.02278838	78.11	740	0.001	3.7	0.02430285	24.302854	24.9972212	25.2110964	
Hexeno	0.37	0.0076738	1.19E-01	0.0005	3.39	11863.9619	15.0447511	0.05	0.00059404	84.17	740	0.001	6.4	0.00126811	1.26810514	1.30433672	1.32370046	
0,5 ml:100ml	Gasolina (g)	M _{c (g)}	VW (L)	Vc (L)	log Kow	K _{TW}	C _{C (g/L)}	S _{w,sd} [g/l]	S _{w,scl} [mol/l]	Massa Molecular [g/mol]	b	f	Q	C _w [g/L]	C _{W max} [mg/L]	C _{W min} [mg/L]	Ss,m [mg/l]	

50 ul:100ml	Hexeno	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	p-Xileno	o-Xileno	Isopropilbenzeno	Propilbenzeno	1,2,4 MB	1,2,3 TMB	1,3,5 TMB	Indano	Vaftaleno
Gasolina (g)	0.037	0.037	0.037	0.037	0.037	0.037	0.037	0.037	0.037	0.037	0.037	0.037	0.037
Mc (g)	0.00076738	0.000666	0.003071	0.00126	0.00296	0.000555	0.0001554	0.00037	0.002664	0.0005255	0.000555	0.000267	0.0005402
V.W. (L)	1.19E-01	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941
V _{c (L)}	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	0.0005	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005
log Kow	3.39	2.13	2.69	3.15	3.15	2.77	3.66	3.63	3.65	3.41	3.42	2.92	3.36
K _{TW}	11863.9619	309.263777	1213.69804	4641.72279	4796.44689	4388.53791	12972.79953	15402.25108	14356.8362	11264.0071	17573.7206	7634.16699	8126.98413
C _{C (g/L)}	12.7758401	1.5271358	20.6961255	16.6390753	39.5217274	7.18823296	2.6247941	6.406619904	45.6811334	8.67147075	9.77202057	4.06754729	8.35020438
S _{w,sd} [g/l]	0.05	1.78	0.5348	0.1612	0.156	0.1705	0.0653	0.055	0.059	0.0752	0.0482	0.1091	0.111
S _{w,scl} [mol/l]	0.00059404	0.02278838	0.00580673	0.00151832	0.00146934	0.00160592	0.000543261	0.000457571	0.00049089	0.00062568	0.00040103	0.00092317	0.00086719
Massa Molecular [g/mol]	84.17	78.11	92.1	106.17	106.17	106.17	120.2	120.2	120.19	120.19	120.19	118.18	128
d	740	740	740	740	740	740	740	740	740	740	740	740	740
	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
۵	6.4	3.7	4.04	4.94	4.81	4.62	6.1	9	5.44	6.02	5.5	5.4	4.61
C _W [g/L]	0.00107686	0.00493797	0.01705212	0.00358468	0.00823979	0.00163796	0.000202331	0.000415953	0.00318184	0.00076984	0.00055606	0.00053281	0.00102747
C _{W max} [mg/L]	1.07686119	4.93797178	17.0521206	3.58467664	8.23979257	1.63795622	0.202330584	0.415953478	3.18183846	0.76983889	0.55605872	0.53280827	1.02746655
C _{w min} [mg/L]	1.10762865	5.07905668	17.5393241	3.68709597	8.47521521	1.68475497	0.208111457	0.427837863	3.27274813	0.79183429	0.57194611	0.54803136	1.05682274
Ss,m [mg/l]	1.10926212	5.08338566	17.5556475	3.69129234	8.48460708	1.68654815	0.208403971	0.428429351	3.27685016	0.79293266	0.57267089	0.54871321	1.05794515
S _w = solubilidade aquosa; V	"w = volume de	água; M _c = ma	issa do compo:	sto; C _w = conce	entração aquo:	sa; K _{tw} = coefic	siente de partição gasc	lina-água; f = fraçã	o de etanol na	água; σ = potê	ncia de cosolv	ência	

Proporção gasolina oxigena	da/água												
10 ul:100ml	Hexeno	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	p-Xileno	o-Xileno	Isopropilbenzeno	Propilbenzeno	1,2,4 MB	1,2,3 TMB	1,3,5 TMB	Indano	Naftaleno
Gasolina (g)	0.0074	0.0074	0.0074	0.0074	0.0074	0.0074	0.0074	0.0074	0.0074	0.0074	0.0074	0.0074	0.0074
Mc (g)	0.00015348	0.0001332	0.0006142	0.000252	0.000592	0.000111	0.00003108	0.000074	0.0005328	0.0001051	0.000111	0.0000534	0.00010804
	1.19E-01	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941
Vc (L)	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001
log Kow	3.39	2.13	2.69	3.15	3.15	2.77	3.66	3.63	3.65	3.41	3.42	2.92	3.36
K _{TW}	11863.9619	309.263777	1213.69804	4641.72279	4796.44689	4388.53791	12972.79953	15402.25108	14356.8362	11264.0071	17573.7206	7634.16699	8126.98413
C _C (g/L)	7.64896589	0.33626978	5.66682212	7.05381232	16.9649324	2.98310773	1.618358569	4.168365264	29.0872689	5.10168836	6.6091867	2.08255959	4.3753242
S _{w,sd} [g/l]	0.05	1.78	0.5348	0.1612	0.156	0.1705	0.0653	0.055	0.059	0.0752	0.0482	0.1091	0.111
S _{w,sci} [mol/l]	0.00059404	0.02278838	0.00580673	0.00151832	0.00146934	0.00160592	0.000543261	0.000457571	0.00049089	0.00062568	0.00040103	0.00092317	0.00086719
Massa Molecular [g/mol]	84.17	78.11	92.1	106.17	106.17	106.17	120.2	120.2	120.19	120.19	120.19	118.18	128
d	740	740	740	740	740	740	740	740	740	740	740	740	740
ł	0.00002	0.00002	0.00002	0.00002	0.00002	0.00002	0.0002	0.00002	0.00002	0.00002	0.00002	0.00002	0.00002
Q	6.4	3.7	4.04	4.94	4.81	4.62	6.1	9	5.44	6.02	5.5	5.4	4.61
C _w [g/L]	0.00064472	0.00108732	0.00466905	0.00151965	0.00353698	0.00067975	0.00012475	0.000270634	0.00202602	0.00045292	0.00037608	0.00027279	0.00053837
C _{W max} [mg/L]	0.64472273	1.08732353	4.66905434	1.51965394	3.53697911	0.67974979	0.124750141	0.270633509	2.02602221	0.45291949	0.37608352	0.27279461	0.53836997
C _{w min} [mg/L]	0.66314338	1.11838991	4.80245589	1.56307262	3.63803566	0.69917121	0.128314431	0.278365895	2.08390855	0.46586005	0.38682876	0.28058874	0.55375197
Ss m [mg/l]	0 66333886	1 11858049	4 80334947	1 56342825	3 6388416	0 69931999	0 128350481	0 278442821	2 08443068	0 46598977	0 38697675	0.28065852	0 55386954
[v.Sur] micor	0000000	100001111		2101-002-T	01100000	·····	1010200110	11001101700	00001-001	11 10/00-0	0.00000	1000001.0	100000000
5 ul:100ml	Hexeno	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	p-Xileno	o-Xileno	Isopropilbenzeno	Propilbenzeno	1,2,4 MB	1,2,3 TMB	1,3,5 TMB	Indano	Vaftaleno
Gasolina (g)	0.0037	0.0037	0.0037	0.0037	0.0037	0.0037	0.0037	0.0037	0.0037	0.0037	0.0037	0.0037	0.0037
Mc _(g)	7.6738E-05	0.0000666	0.0003071	0.000126	0.000296	0.0000555	0.00001554	0.000037	0.0002664	0.00005255	0.0000555	0.0000267	0.00005402
VW (L)	1.19E-01	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941
V _{c (L)}	0.000005	0.000005	0.000005	0.000005	0.000005	0.00005	0.00005	0.000005	0.00005	0.000005	0.000005	0.000005	0.000005
log Kow	3.39	2.13	2.69	3.15	3.15	2.77	3.66	3.63	3.65	3.41	3.42	2.92	3.36
K _{TW}	11863.9619	309.263777	1213.69804	4641.72279	4796.44689	4388.53791	12972.79953	15402.25108	14356.8362	11264.0071	17573.7206	7634.16699	8126.98413
C _C (g/L)	5.09381569	0.17028435	2.97044273	4.1008467	9.90115179	1.72309317	1.094008418	2.901332083	20.0040667	3.36836882	4.70546154	1.29350919	2.74310288
S _{w,sd} [g/l]	0.05	1.78	0.5348	0.1612	0.156	0.1705	0.0653	0.055	0.059	0.0752	0.0482	0.1091	0.111
S _{w,scl} [mol/l]	0.00059404	0.02278838	0.00580673	0.00151832	0.00146934	0.00160592	0.000543261	0.000457571	0.00049089	0.00062568	0.00040103	0.00092317	0.00086719
Massa Molecular [g/mol]	84.17	78.11	92.1	106.17	106.17	106.17	120.2	120.2	120.19	120.19	120.19	118.18	128
b	740	740	740	740	740	740	740	740	740	740	740	740	740
f	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.0001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001
Q	6.4	3.7	4.04	4.94	4.81	4.62	6.1	6	5.44	6.02	5.5	5.4	4.61
C _w [g/L]	0.00042935	0.00055061	0.00244743	0.00088348	0.00206427	0.00039263	8.43309E-05	0.000188371	0.00139335	0.00029904	0.00026776	0.00016944	0.00033753
C _{W max} [mg/L]	0.42935199	0.55061199	2.44743142	0.88347514	2.06426799	0.39263491	0.084330943	0.188370652	1.39334785	0.29903824	0.26775557	0.16943685	0.33753024
C _{W min} [mg/L]	0.44161919	0.56634377	2.51735804	0.90871729	2.12324708	0.40385305	0.086740399	0.193752671	1.43315778	0.30758219	0.27540573	0.1742779	0.34717396
Ss,m [mg/l]	0.44168428	0.56639202	2.51759222	0.90882066	2.12348225	0.40389601	0.086752583	0.193779441	1.43333731	0.30762483	0.27544061	0.17429957	0.34721081

Cálculo da concentração aquosa dos compostos da gasolina com 20% de etanol

S_w = solubilidade aquosa; V_w = volume de água; M_c = massa do composto; C_w = concentração aquosa; K_w = coeficiente de partição gasolina-água; f = fração de etanol na água; σ = potência de cosolvência

100 ul:100ml	Hexeno	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	p-Xileno	o-Xileno	Isopropilbenze	Propilbenzend	1,2,4 MB	1,2,3 TMB	1,3,5 TMB	Indano	Vaftaleno
Gasolina (g)	0.074	0.074	0.074	0.074	0.074	0.074	0.074	0.074	0.074	0.074	0.074	0.074	0.074
Mc _(g)	0.00153476	0.001332	0.006142	0.00252	0.00592	0.00111	0.0003108	0.00074	0.005328	0.001051	0.00111	0.000534	0.0010804
VW (L)	1.19E-01	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941
Vc (L)	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
log Kow	3.39	2.13	2.69	3.15	3.15	2.77	3.66	3.63	3.65	3.41	3.42	2.92	3.36
K _{TW}	11863.9619	309.263777	1213.69804	4641.72279	4796.44689	4388.53791	12972.7995	15402.2511	14356.8362	11264.0071	17573.7206	7634.16699	8126.98413
C _{C (g/L)}	13.9441322	2.74011758	30.9599611	20.0436885	47.3996216	8.72576219	2.84603281	6.86757333	49.188822	9.50262457	10.393764	4.61771849	9.41992748
S _{w,sd} [g/l]	0.05	1.78	0.5348	0.1612	0.156	0.1705	0.0653	0.055	0.059	0.0752	0.0482	0.1091	0.111
S _{w,sci} [mol/l]	0.00059404	0.02278838	0.00580673	0.00151832	0.00146934	0.00160592	0.00054326	0.00045757	0.00049089	0.00062568	0.00040103	0.00092317	0.00086719
Massa Molecular [g/mol]	84.17	78.11	92.1	106.17	106.17	106.17	120.2	120.2	120.19	120.19	120.19	118.18	128
d	740	740	740	740	740	740	740	740	740	740	740	740	740
. +	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
Q	6.4	3.7	4.04	4.94	4.81	4.62	6.1	9	5.44	6.02	5.5	5.4	4.61
C _W [g/L]	0.00117534	0.00886013	0.02550878	0.00431816	0.00988224	0.00198831	0.00021938	0.00044588	0.00342616	0.00084363	0.00059144	0.00060488	0.00115909
C _{W max} [mg/L]	1.17533522	8.86013099	25.5087839	4.31815716	9.88223632	1.98830735	0.21938463	0.44588114	3.42616029	0.84362736	0.59143788	0.60487523	1.15909264
C _{w min} [mg/L]	1.20891622	9.11327759	26.2376063	4.44153308	10.1645859	2.04511613	0.22565276	0.4586206	3.52405059	0.867731	0.6083361	0.62215738	1.19220957
Ss,m [mg/l]	1.21248453	9.12881906	26.2864665	4.45164887	10.1871263	2.04947193	0.22628755	0.45988957	3.53289015	0.87013996	0.60987888	0.62370648	1.1947433
1 ul:100ml	Hexeno	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	p-Xileno	o-Xileno	Isopropilbenze	Propilbenzend	1,2,4 MB	1,2,3 TMB	1,3,5 TMB	Indano	Naftaleno
Gasolina (g)	0.00074	0.00074	0.00074	0.00074	0.00074	0.00074	0.00074	0.00074	0.00074	0.00074	0.00074	0.00074	0.00074
Mc (g)	1.5348E-05	0.00001332	0.00006142	0.0000252	0.0000592	0.0000111	3.108E-06	0.0000074	0.00005328	0.00001051	0.0000111	0.00000534	1.0804E-05
VW (L)	1.19E-01	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941	0.11941
Vc (L)	0.000001	0.000001	0.000001	0.000001	0.000001	0.000001	0.00001	0.000001	0.000001	0.000001	0.000001	0.000001	0.000001
log Kow	3.39	2.13	2.69	3.15	3.15	2.77	3.66	3.63	3.65	3.41	3.42	2.92	3.36
K _{TW}	11863.9619	309.263777	1213.69804	4641.72279	4796.44689	4388.53791	12972.7995	15402.2511	14356.8362	11264.0071	17573.7206	7634.16699	8126.98413
C _{C (g/L)}	1.38704842	0.03440878	0.61799908	0.94292455	2.28611045	0.39348422	0.30456722	0.84544733	5.71839966	0.90595457	1.42402541	0.32088409	0.68845862
S _{w,sd} [g/l]	0.05	1.78	0.5348	0.1612	0.156	0.1705	0.0653	0.055	0.059	0.0752	0.0482	0.1091	0.111
S _{w,sci} [mol/l]	0.00059404	0.02278838	0.00580673	0.00151832	0.00146934	0.00160592	0.00054326	0.00045757	0.00049089	0.00062568	0.00040103	0.00092317	0.00086719
Massa Molecular [g/mol]	84.17	78.11	92.1	106.17	106.17	106.17	120.2	120.2	120.19	120.19	120.19	118.18	128
p	740	740	740	740	740	740	740	740	740	740	740	740	740
ł	0.000002	0.000002	0.000002	0.000002	0.000002	0.000002	0.000002	0.000002	0.000002	0.000002	0.000002	0.000002	0.000002
a	6.4	3.7	4.04	4.94	4.81	4.62	6.1	6	5.44	6.02	5.5	5.4	4.61
C _w [g/L]	0.00011691	0.00011126	0.00050919	0.00020314	0.00047663	8.9662E-05	2.3477E-05	5.4891E-05	0.00039831	8.0429E-05	8.1032E-05	4.2033E-05	8.4713E-05
C _{W max} [mg/L]	0.11691275	0.11126029	0.50918684	0.20314107	0.47662582	0.0896618	0.02347737	0.05489115	0.398305	0.08042916	0.08103153	0.04203263	0.08471268
C [mo/l]	0 1 20 25312	0 11443016	0 52373504	0 2080451	0 4902437	0 00222357	0.02414815	0 05645947	0 40068515	0.08272713	0.08334671	0 04323356	0.08713304

Cálculo da concentração aquosa dos compostos da gasolina com 20% de etanol

Proporcão dasolina oxidenada/áqua

 $V_{W_{min}}$ W_{12} V_{12} V_{12}



Dr. Sayonara Brederode F. Reckhorn

Postal address:

Institut für Geologie und Paläontologie Chair of Applied Geology Sigwartstr. 10 D-72076 Tübingen Tel. +49 (0) 7071 2974690 Fax +49 (0) 7071 5059 Email: <u>sayonara.brederode@uni-tuebingen.de</u> <u>sayonara.brederode@we</u>b.de

i.

update: 01/2001