

EFEITOS DA VARIAÇÃO DO NÍVEL D'ÁGUA EM FASE LIVRE DE GASOLINA PURA E DE GASOLINA COM ETANOL

Everton de Oliveira¹, James F. Barker² e Jennifer Banks²

Resumo - Vazamentos de hidrocarbonetos são comuns e a presença de produto sobrenadante no aquífero (fase livre) pode representar tanto riscos de explosões e incêndios quanto riscos pela manutenção de uma fonte contínua de contaminação das águas subterrâneas. Variações sazonais do nível d'água podem provocar o eventual desaparecimento e reaparecimento da fase livre, mascarando sua existência (Oliveira, 1992). Em duas colunas de laboratório, utilizando-se amostras indeformadas de um aquífero de areia inconsolidada, simulou-se este efeito em gasolina pura e gasolina com 20% em volume de etanol (E-20), determinando-se os valores de saturação de gasolina através de TDR (time domain reflectometry) e coleta de amostras de solo. O método TDR mostrou-se eficiente e de baixo custo para o experimento, enquanto que as amostras de solo apresentaram grande margem de incerteza. A fase residual de gasolina pura apresentou valores aproximadamente constantes de 14%, enquanto E-20 apresentou valores médios inferiores, da ordem de 8%. Esta fase residual gerada funciona como uma fonte de contaminação permanente para as águas subterrâneas. Entretanto, para sítios onde o risco reside exclusivamente na presença de fase livre, a transferência de produto para a fase residual pode ser utilizado como uma forma de remediação, através da eliminação deste tipo de risco.

Palavras-chave - Hidrocarbonetos, fase livre, fase residual.

INTRODUÇÃO

¹ Hidroplan – Hidrogeologia e Planejamento Ambiental S/C Ltda., Rua José Felix de Oliveira, 828 cj. 17, Cotia, SP 06700 fonofax (011) 7922-0480 hidropl@unisys.com.br

² University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canadá., N2L 3G1 fone 1-519-885-1211, fax 1-519-746-3051 barker@cgrnserc.uwaterloo.ca

Vazamentos de hidrocarbonetos são comuns e a presença de produto sobrenadante no aquífero (fase livre) pode representar tanto riscos de explosões e incêndios quanto riscos pela manutenção de uma fonte contínua de contaminação das águas subterrâneas. Variações sazonais do nível d'água podem provocar o eventual desaparecimento e reaparecimento da fase livre, mascarando sua existência (Oliveira et al., 1991). A compreensão da transferência de massa de hidrocarbonetos entre as fases livre e residual é determinante para a tomada de decisão em projetos de remediação em locais onde ocorreram vazamentos. O presente experimento apresenta um estudo deste fenômeno realizado através da utilização de colunas em laboratório, comparando os efeitos desta variação de nível d'água para a gasolina pura e para a gasolina com 20% de etanol em volume (E-20), como é o caso da gasolina brasileira.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O experimento consistiu na obtenção de duas amostras indeformadas de areia do aquífero raso de Borden, Ontario, Canadá, que foram utilizadas na construção de duas colunas verticais. As amostras foram obtidas através da introdução de dois tubos de 1 m de comprimento e 30,5 cm de diâmetro interno (12 polegadas) de PVC utilizando-se um martelo vibratório elétrico. O solo ao redor dos tubos foi escavado e retirado e os tubos transportados para o laboratório. A abertura inferior das colunas foi coberta com uma tela fina de aço (200 \diamond 200 mesh) e duas telas mais grossas de aço (20 \diamond 20 mesh) e posteriormente fechada com um cap de PVC preenchido por areia de granulação grossa (de condutividade hidráulica muito mais elevada que a da areia das colunas). A abertura superior das colunas foi selada com uma placa de acrílico transparente de 1,25 cm de espessura ($\frac{1}{2}$ polegada). A entrada e saída de fluidos foi feita através de conexões de bronze ligadas a tubos de polietileno de 6,35 mm ($\frac{1}{4}$ polegada). Vinte hastes de 1,59 mm (1/16 polegada) de diâmetro foram introduzidas perpendicularmente através de toda a extensão lateral das colunas, em intervalos de 5 cm ao longo do comprimento das colunas. A variação da saturação de água das colunas foi monitorado através da variação das propriedades dielétricas medidas com um aparelho TDR (time domain reflectometry) Tektronics modelo 1502B com um cabo blindado de 300 Φ . A onda foi capturada, transferida para um microcomputador e analisada utilizando-se um software desenvolvido por D. Redman, do Laboratório de Propriedades Físicas do Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Waterloo. A relação de Topp et al. (1980) foi utilizada para o cálculo da saturação de água dadas as propriedades dielétricas dos componentes do

meio poroso e suas proporções relativas. As permitividades dielétricas dos componentes presentes neste experimento são água 80, etanol 20, grãos do solo 5.2, gasolina 2 e ar 1. A Figura 1 mostra uma representação esquemática do experimento.

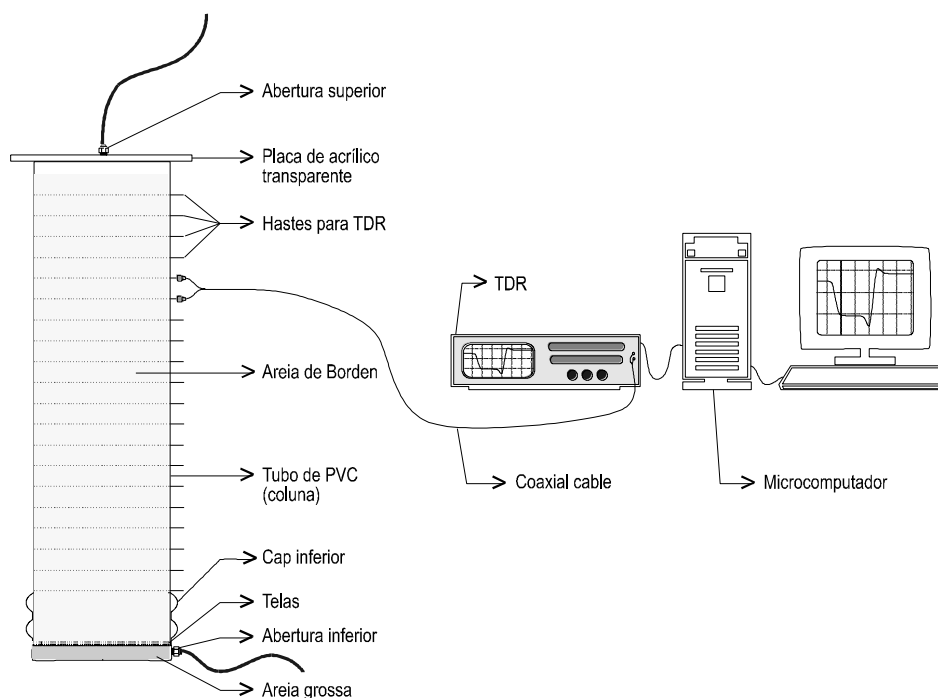


Figura 1 - Representação esquemática do experimento

Durante 24 horas antes do início da saturação das colunas, foi circulado CO_2 , de baixo para cima. Posteriormente, introduziu-se água deionizada e deaerada também de baixo para cima. A saturação da coluna foi monitorada com medidas realizadas com o TDR até que variações não pudessem mais ser verificadas. Alguns poros-volume (7 poros-volume no total) a mais ainda se sucederam para garantir a uniformização da saturação. Testes de carga variável (Freeze e Cherry, 1979) foram desenvolvidos para a determinação da condutividade hidráulica.

Permitiu-se o acúmulo de água na parte superior das colunas para se evitar a formação de franja capilar, introduzindo-se gasolina normal pura (não aditivada) adicionada de corante oeofílico vermelho (red-O dye) por sobre a água acumulada em uma das colunas, e a mesma gasolina com corante adicionada de 20% em volume de etanol (E-20) na outra coluna. Gasolina e E-20 foram adicionados continuamente enquanto o nível d'água das colunas era abaixado (3,4 cm/hora) até que a gasolina irrompeu na saída inferior da coluna, neste momento cessou-se o abaixamento do nível

d'água em ambas as colunas, sem que E-20 tenha irrompido na saída de sua respectiva coluna. O nível d'água foi então elevado novamente a uma taxa de 5 cm/hora até seu nível original e, aproximadamente, meio poro-volume foi circulado nas colunas até que cessasse a produção de gasolina ou E-20. Medições utilizando-se o TDR foram realizadas durante o experimento. As colunas foram então deixadas em descanso por três semanas para a verificação de eventual movimento ascendente de fluidos residuais (gasolina ou E-20) e a distribuição final foi novamente analisada por medidas de TDR. As colunas foram então abertas e 4 amostras de solo saturado (1 cm³ cada) foram coletadas a cada intervalo de 5 cm de profundidade, correspondentes às posições de medidas do TDR. As amostras foram introduzidas em frascos de vidro de 18 mL, completados com água deionizada, deaerada e isenta de compostos orgânicos, adicionadas de azida de sódio e seladas com septo de Teflon. As amostras foram mantidas sob refrigeração (2°C) até serem analisadas para BTEX por cromatografia gasosa pelo método de extração por solvente.

RESULTADOS

Os testes de carga variável (Freeze e Cherry, 1979) determinaram o valor de $8,6 \times 10^{-5}$ m/s, de acordo com os valores encontrados em literatura para o material em questão (MacFarlane, 1983; Mackay et al., 1986; Sudicky, 1986).

Foram realizadas medidas do conteúdo de água, definido como a porcentagem do volume total do aquífero preenchido por água. Para saturação de 100%, o conteúdo de água corresponde à porosidade total. A Figura 2 exhibe o conteúdo de água das colunas imediatamente antes do início do processo de saturação e após seu equilíbrio, quando os poros estão completamente preenchidos por água. A porosidade média determinada pelas medidas geofísicas indicaram um valor de 0,43.

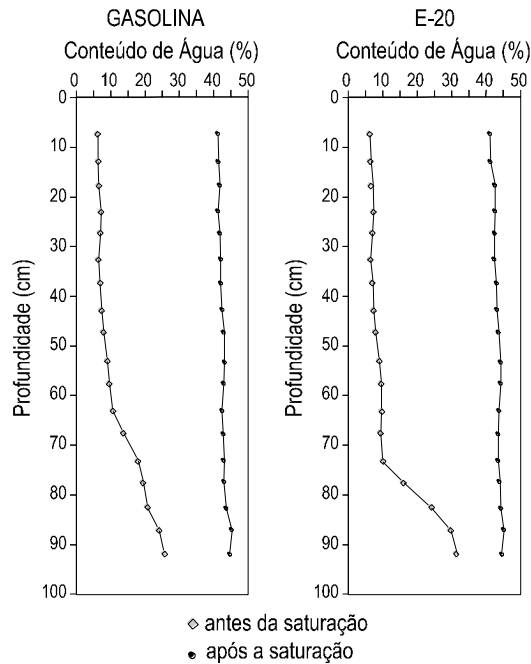


Figura 2 - Conteúdo de água das colunas medidos por TDR antes e depois do processo de saturação

A Figura 3 apresenta saturação de gasolina durante o processo de rebaixamento do nível d'água no interior das colunas (medidas por TDR). Este processo, onde o fluido molhante é deslocado pelo não-molhante, é chamado drenagem. Os valores máximos da saturação de gasolina são mais elevados para o E-20 (85%) quando comparados com gasolina pura (78%). Isto se deve ao fato do etanol presente na composição do E-20 apresentar a tendência a particionar para a água presente nos poros do aquífero, possibilitando que uma maior quantidade de poros possa ser acessada. O efeito de cosolvência do etanol reduz a tensão interfacial entre a gasolina e a água, possibilitando a entrada de E-20 em poros cujos diâmetros são muito pequenos para que a gasolina pura possa penetrar. A acessibilidade dos poros é determinante para o perfil de saturação de gasolina pura apresentado na Figura 3, mostrando uma diminuição gradativa dos valores de saturação em função do aumento da profundidade. Este comportamento foi estudado por vários autores e pode ser encontrado em Chatzis e Dullien (1983), Dullien (1979), Wilson et al. (1990), entre outros. A frente de E-20 em movimento descendente apresenta uma variação brusca para saturação de gasolina próxima do zero e valores próximos à saturação máxima introduzida, com uma zona de transição de aproximadamente 15 a 20 cm. Desta forma, com quantidades semelhantes de água

deslocada dos poros das colunas, gasolina pura pode irromper na saída inferior, enquanto E-20 atingiu uma profundidade máxima aproximada de 60 cm. Portanto, para a mesma variação sazonal do N.A., E-20 tende a apresentar uma maior lâmina de fase livre em comparação à gasolina pura, permitindo uma maior recuperação de produto por bombeamento.

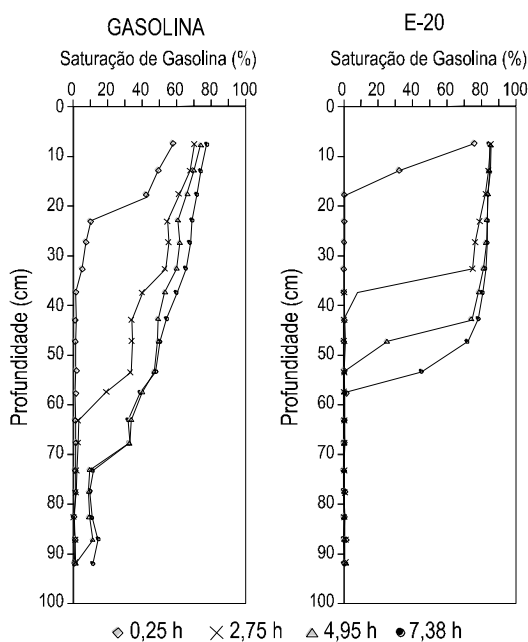


Figura 3 - Saturação de gasolina medida por TDR durante o processo de drenagem (rebaixamento do nível d'água)

A inversão do fluxo para o sentido ascendente permitiu a formação de uma fase residual de gasolina (ou E-20) ao longo do perfil das colunas. Este processo inverso, onde o fluido não-molhante é deslocado pelo molhante, é chamado imbibição. A Figura 4 apresenta a saturação de gasolina nas colunas (*fase residual* ou *fase retida*) em função da profundidade após o término do processo de imbibição obtida através do uso do TDR. A Figura 5 apresenta os resultados obtidos por coleta de amostras de solo e análise química para a mesma fase residual ou retida.

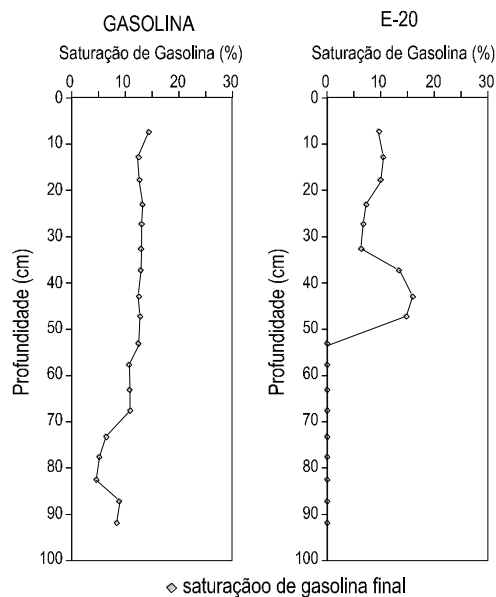


Figura 4 - Saturação de gasolina medida por TDR após o processo de imbibição (elevação do nível d'água de volta à posição inicial)

Pode-se observar na Figura 4 (e também na Figura 5), que os valores da saturação para a retida obtidos para a gasolina pura foram aproximadamente constantes ao redor de 12%, exceto para a porção inferior da coluna onde valores inferiores a 12% foram atingidos durante o processo de drenagem. Chatzis (1995, com. pes.) afirma que para sedimentos não consolidados valores da ordem de 15% para saturação residual são típicos. Desta forma, uma variação de 1 metro transformaria completamente em fase retida uma lâmina inicial de 12 de fase livre de produto após a recuperação do N.A. à sua posição original mais elevada.

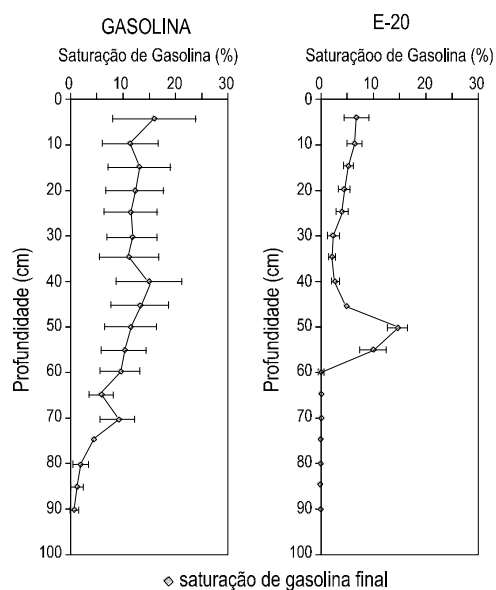


Figura 5 - Saturação de gasolina medida por análise química de amostras de solo após o processo de imbibição (elevação do nível d'água de volta à posição inicial)

A avaliação da fase residual através da coleta de amostras de solo e análise química apresentou incertezas provenientes da distribuição espacial dos pontos coletados, uma vez que a gasolina segue caminhos preferenciais. Outra incerteza é gerada pela composição da gasolina utilizada, cuja fração molar dos compostos analisados gera grandes diferenças nos volumes de gasolina pura durante os cálculos, como ressaltados pelas barras de variação de valores máximo e mínimo encontrados (Figura 5).

Os valores obtidos para saturação média de fase residual de E-20 são inferiores àqueles obtidos para gasolina pura. As Figuras 4 e 5 mostram valores médios de saturação de 8%, com um pico maior (16%) na profundidade correspondente à zona de transição da frente de E-20 para água pura presente nos poros. Para casos reais, a partição de etanol para a água durante um período prolongado de tempo tende a aproximar a composição do E-20 à da gasolina pura, e é esperado que os valores de saturação para a fase residual sejam um pouco mais elevados.

Tanto para a gasolina pura, quanto para o E-20, a variação sazonal do N.A. pode apresentar aspectos benéficos ou nocivos no caso de um vazamento em subsuperfície. A transferência de gasolina ou E-20 da fase livre para a fase residual pode gerar uma fonte de contaminação contínua para as águas subterrâneas. Desta forma, é necessária a remoção da maior quantidade possível de fase livre para que sejam minimizadas as quantidades de produto que possa ser transferido para a fase dissolvida. Entretanto, para águas subterrâneas que não são utilizadas para fins nobres, onde a contaminação em fase dissolvida não apresente riscos e somente a presença de produto em fase livre possa apresentar riscos de incêndios ou explosões, a transferência de produto em fase livre para fase residual (imóvel) pode ser utilizada como forma de eliminação deste risco, sem a necessidade da retirada do produto do aquífero.

CONCLUSÕES

Após a variação descendente e ascendente do nível d'água no interior das colunas

(drenagem e imbibição, respectivamente), a fase residual na coluna com gasolina pura apresentou uma saturação aproximadamente constante da ordem de 14%. Na coluna com E-20 a saturação média foi de 8%. Durante o processo de imbibição a quantidade de água irreduzível foi menor na coluna de E-20 devido aos efeitos de cosolvência pela presença de etanol na composição do E-20.

A transferência de produto (gasolina ou E-20) da fase livre para a fase residual gera uma fonte de contaminação permanente para as águas subterrâneas (fase dissolvida). Para situações onde o risco reside somente na presença de fase livre (incêndio, explosão), esta transferência para a fase residual pode ser utilizada como uma forma de eliminação deste risco.

BIBLIOGRAFIA

- Bear, J.** (1979) "Dynamics of Fluids in Porous Media". Dover Publications, Inc.. New York. 764 p.
- Chatzis, I. and Dullien, F.A.L.** (1983) "Dynamic Immiscible Displacement Mechanisms in Pore Doublets: Theory versus Experiment" J. Colloid Interface Sci. 91, 199 pp.
- Dullien, F.A.L.** (1979) "Porous Media - Fluid Transport and Pore Structure" - 2nd Edition. Academic Press, Inc.. 574 p.
- Freeze, R. A. e Cherry, J. A.** (1979) "Groundwater". Prentice Hall, Inc.. Englewood Cliffs, New Jersey. 604 p.
- Mackay, D. M; Freyberg, D. L.; Roberts, P. V.; and Cherry, J A.** (1986) "A Natural Gradient Experiment on Solute Transport in a Sand Aquifer. 1. Approach and Overview of Plume Movement". Water Res. Research. Vol. 22, No. 13, pp. 2017-2029.
- MacFarlane, D. S.; Cherry, J. A.; Gillham, R. W.; and Sudicky, E. A.** (1983) "Migration of Contaminants in Groundwater at a Landfill: a Case Study. 1. Groundwater and Plume Delineation". Journal of Hydrology. Vol. 63, pp. 1-29.
- Oliveira, E** (1992) "Contaminação de Aquíferos por Hidrocarbonetos Provenientes de Vazamentos de Tanques de Armazenamento Subterrâneo". Dissertação de Mestrado, IGcUSP. 112p.
- Redman, J. D. and DeRick, S. M.** (1994) "Monitoring Non-aqueous Phase Liquids in the Subsurface with Multilevel Time Domain Reflectometry Probes." Proceedings of the

Symposium and Workshop on Time Domain Reflectometry in Environmental, Infrastructure and Mining Applications. Northwestern University, Evanston, Illinois.

Sudicky, E. A. (1986) "A Natural Gradient Experiment on Solute Transport in a Sand Aquifer: Spatial Variability of Hydraulic Conductivity and its Role in the Dispersion Process". *Water Res. Research.* Vol. 22, No. 13, 2069-2082.

Topp, G. C.; Davis, J. L. And Annan, A. P. (1980) "Electromagnetic Determination of Soil Water Content: Measurement in Coaxial Transmission Lines". *Water Res. Research.* Vol. 16, pp. 574-582.

Wilson, J.L.; Conrad, S.H.; Hagan, E.; Mason, W.R.; Peplinski (1990) "Laboratory investigation of residual liquid organics." Report CR-813571, Ada, Oklahoma. U. S. Environmental Protection Agency.