

## COMPARAÇÃO ENTRE A ESPESSURA REAL E APARENTE DA GASOLINA COM ETANOL E DA GASOLINA PURA EM COLUNAS DE LABORATÓRIO

*Sílvia Maria Ferreira<sup>1</sup>; Everton de Oliveira<sup>2</sup>; Uriel Duarte<sup>3</sup>*

### RESUMO

Esta pesquisa teve como objetivo estudar a relação existente entre a espessura encontrada nos poços de monitoramento e no meio poroso, tanto para gasolina pura quanto para a E-20 (80% de gasolina e 20% de etanol), após a simulação de um vazamento em subsuperfície, utilizando colunas de areia em laboratório, visto que esta relação é de extrema importância para o cálculo preciso do volume do contaminante a ser bombeado, no caso de vazamentos de combustível. Duas colunas foram confeccionadas utilizando-se 2 tubos de acrílico transparente com 100 cm de comprimento e 23 cm de diâmetro interno que foram fixados a uma base de acrílico transparente com 0,60 cm de espessura. As colunas foram preenchidas com areia de granulometria muito fina (0,088 mm). Os resultados obtidos mostraram que a espessura aparente da gasolina pura foi 2,6 vezes superior à espessura real da fase livre e a espessura aparente da E-20 foi 0,6 vezes superior a espessura real da fase livre para o meio poroso avaliado. A tensão interfacial da E-20 foi 67% inferior à tensão interfacial da gasolina pura, possibilitando que uma quantidade maior de poros fosse acessada, refletindo em valores de saturação total 54% superiores ao da gasolina pura.

### PALAVRAS-CHAVE

gasolina, etanol, hidrocarbonetos

### INTRODUÇÃO

O Brasil possui mais de 29.000 postos de distribuição de combustíveis, sendo que no Estado de São Paulo estão concentrados 8.400 postos, dos quais 2.400 se localizam na Região Metropolitana de São Paulo (CETESB, 2002).

Levantamentos realizados por agências ambientais indicam que as áreas onde estão localizados esses postos de serviços são freqüentemente atingidas por vazamentos oriundos de tanques de armazenamento subterrâneos (TAS), que podem causar a contaminação do solo e das águas subterrâneas, além de contribuírem para o risco de explosões e incêndios.

---

1) Doutora em Hidrogeologia pelo Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo e coordenadora do Departamento de Remediação da Ambienterra Soluções Ambientais Ltda. e-mail: [silviaferreira@ambiterra.com.br](mailto:silviaferreira@ambiterra.com.br)

2) Professor-colaborador do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo e sócio diretor da HIDROPLAN – Hidrogeologia e Planejamento Ambiental S/C Ltda. e-mail: [everton@hidroplan.com.br](mailto:everton@hidroplan.com.br)

3) Professor titular do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. e-mail: [urduarte@usp.br](mailto:urduarte@usp.br)

Segundo dados da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB (2001), dos acidentes ambientais que em postos de serviços no Estado de São Paulo em 2000 e notificados, 14% foram nas cidades do interior, 22% nos municípios da Região Metropolitana de São Paulo e 64% no Município de São Paulo, sendo que os TAS foram responsáveis por 42% desses acidentes e a gasolina foi o produto com maior vazamento.

A gasolina que é comercializada no Brasil sofre a adição de álcool etílico anidro, conhecido comercialmente como etanol, em frações que podem variar de 20 a 24%. O uso desse composto oxigenado adicionado à gasolina serve para aumentar a octanagem e reduzir a emissão de monóxido de carbono para a atmosfera. Nos EUA, por exemplo, desde que o uso de MTBE (éter metil terc-butílico) como aditivo foi vetado, devido ao fato de comprometer a qualidade da água subterrânea, o etanol foi escolhido como a principal alternativa.

Muitos autores como De Pastrovich *et al.* (1979), Hall *et al.* (1984), Schiegg (1985), Farr *et al.* (1990), Lenhard e Parker (1990), Ballesterio *et al.* (1994), Pereira (2000) e Ferreira (2003) já tentaram desenvolver correlações para que a espessura da fase livre no meio poroso (espessura real) fosse estimada a partir de medições feitas em poços de monitoramento (espessura aparente), permitindo a estimativa do volume da fase livre para sua posterior remediação.

Esta pesquisa teve como objetivo verificar e comparar a relação existente entre a espessura encontrada nos poços de monitoramento e no meio poroso, tanto para gasolina pura quanto para a gasolina com 20 % de etanol (E-20), após a simulação de um vazamento em subsuperfície, utilizando colunas de areia em laboratório.

## OBJETIVOS

- Simular um vazamento de gasolina em laboratório utilizando-se colunas de areia deformadas e comparar a migração da gasolina pura e da gasolina com etanol (E-20) no meio poroso e no poço de monitoramento;
- Comparar a espessura da gasolina encontrada no poço de monitoramento e no meio poroso, e verificar qual a relação existente entre ambas, tanto para a gasolina pura quanto para a E-20;
- Determinar a tensão interfacial da gasolina pura e da E-20;
- Observar a evolução do efeito de co-solvência do etanol tanto na fase aquosa quanto na fase gasolina.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Para avaliar o comportamento da gasolina pura e da gasolina com etanol (E-20), após um vazamento em subsuperfície, foi desenvolvido um experimento em laboratório com a finalidade de reproduzir as características de um aquífero, e desta forma simular o vazamento destes combustíveis em laboratório.

Duas colunas foram confeccionadas na Oficina de Manutenção e Confecção de Equipamentos para Solo do Instituto de Geociências - IGe, utilizando-se 2 tubos de acrílico transparente com 100 cm de comprimento, 23 cm de diâmetro interno e 0,30 cm de espessura.

Foi instalado um registro de PVC na parte inferior de cada tubo, com um anel de vedação constituído por *viton*, material escolhido por ser resistente à gasolina. Em seguida, cada tubo foi fixado a uma base de acrílico transparente com 0,60 cm de espessura, para depois ser preenchido com areia e representar o meio poroso e reproduzir as zonas saturada e não saturada do aquífero.

Um tubo de PVC branco com 100 cm de comprimento e 3,50 cm de diâmetro interno, com ranhuras horizontais de 0,10 cm de largura, foi cortado longitudinalmente e depois foi revestido com uma tela de aço inox com abertura de 0,038 cm, com a finalidade de evitar a passagem de silte

e areia muito fina. Cada metade foi fixada nas paredes dos tubos de acrílico, com o auxílio de Araldite Hobby, para representar o poço de monitoramento (Figura 1).

A areia usada para representar o meio poroso no experimento foi coletada em uma área da cidade de Bertioga (SP) e depois de seca naturalmente, foi peneirada para a desagregação dos grãos. As colunas foram preenchidas simultaneamente, com a ajuda de um tubo de PVC preto em forma de T, o qual foi ajustado ao poço de monitoramento e à parede oposta da coluna, com uma abertura na parte central, por onde a areia escoou.

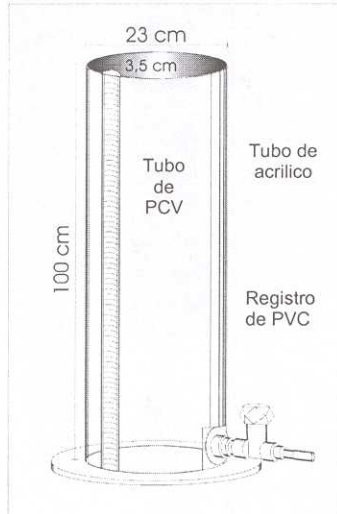


Figura 1 - Esquema Mostrando os Detalhes de Construção da Coluna

Ambas colunas foram conectadas a um recipiente graduado de 20 L de capacidade, posicionados a 1 m de altura, através do registro e de mangueiras de silicone com 0,08 cm de diâmetro interno. Para o controle do fluxo d'água, utilizou-se uma torneira reta de duas vias, e uma presilha (Figura 2).

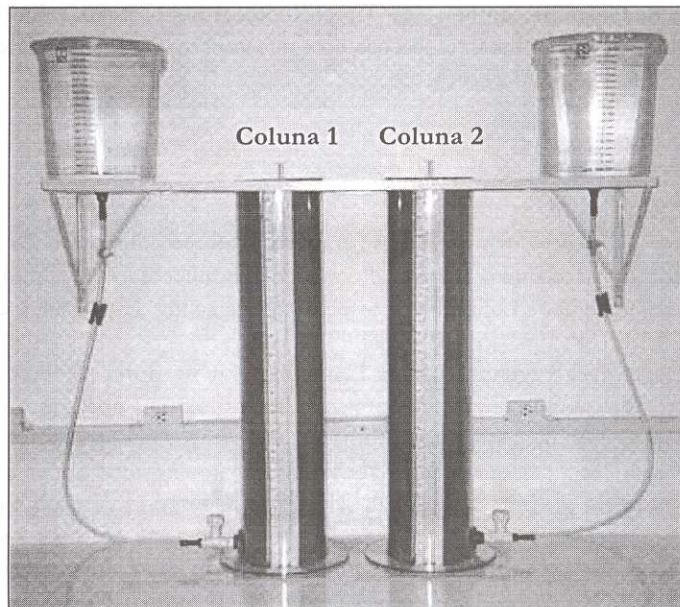


Figura 2 - Colunas 1 e 2 Montadas com os Acessórios

A gasolina pura e a gasolina com 20% de etanol foram coloridas de vermelho, com o auxílio do corante líquido Sudan 462, com a finalidade de contrastar melhor com a água e a areia do sistema. Em seguida, foram colocadas em 2 provetas de 1000 mL graduadas, as quais foram fixadas em 2 hastes de aço e colocadas sobre as colunas (Figura 3).

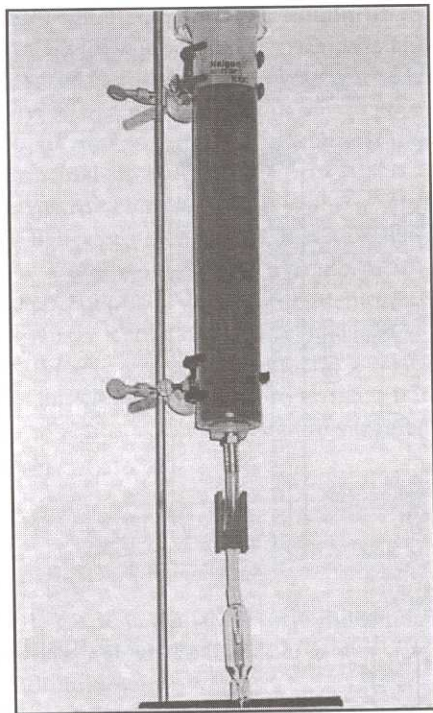


Figura 3 - Haste de Aço com Proveta Contendo Gasolina Colorida de Vermelho

A gasolina isenta de álcool é denominada de Gasolina Comum Tipo A, e a gasolina com álcool é denominada de Gasolina Comum Tipo C. Neste trabalho, particularmente, a gasolina isenta de álcool será chamada de gasolina pura, e a gasolina que contém  $20 \pm 1\%$  de álcool etílico anidro será chamada de gasolina com etanol ou E-20.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após a saturação das duas, os recipientes foram colocados na altura de 50 cm para que a água entrasse em equilíbrio e desta forma o nível d'água se estabilizasse aproximadamente com esse valor, formando a franja capilar e também o teor de umidade acima desta franja, com o objetivo de reproduzir a umidade do solo.

Após 48 horas, o nível d'água na Coluna 1 se estabilizou na altura de 48,50 cm e na Coluna 2 em 48,70 cm, a partir da base das colunas. A franja capilar da Coluna 1 apresentou espessura variando entre 11,5 e 19,5 cm, e a franja capilar da Coluna 2 apresentou espessura variando entre 14,5 e 19 cm, sendo que a elevação do nível d'água pode ser visualizada através dos poços de monitoramento, e o avanço da água no meio poroso, através das paredes transparentes das colunas (Figura 4).

A variação encontrada na espessura da franja capilar das colunas se deve à variação granulométrica da areia que foi utilizada para o preenchimento das colunas, responsável por uma variedade de tamanhos de gargantas de poros, resultando em uma distribuição variável da saturação da água, e conseqüentemente, uma franja capilar com a superfície irregular.

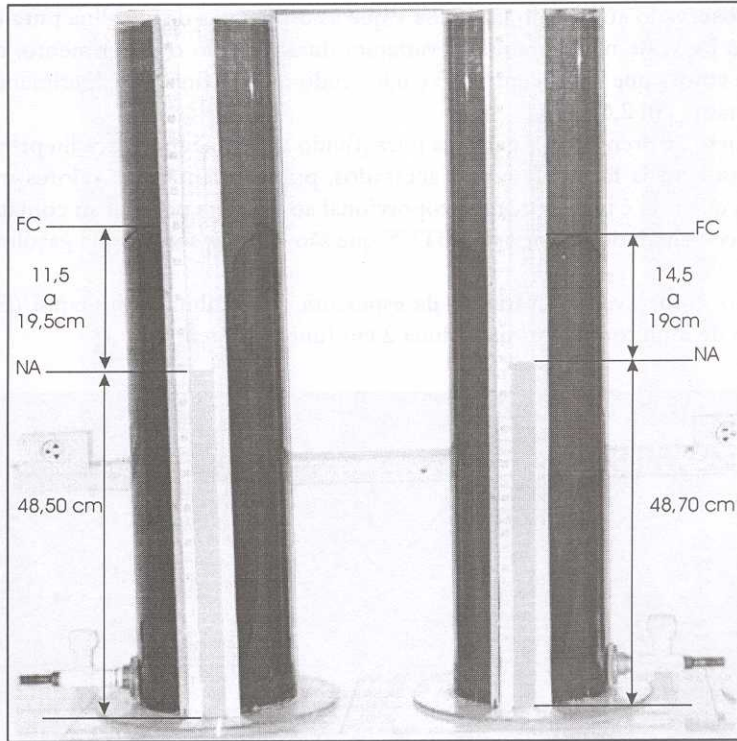


Figura 4 - Colunas 1 e 2 após a Saturação e o Nível d'Água Estabilizado. FC = Franja Capilar, NA = Nível d'água

Após as 2 colunas estarem com o nível d'água estabilizado, a gasolina pura foi injetada sobre a franja capilar da Coluna 1, e a gasolina com 20% de etanol (E-20) foi injetada sobre a franja capilar da Coluna 2, respectivamente, com uma vazão média de  $0,02 \text{ cm}^3/\text{s}$ .

No Gráfico 1 observa-se a variação da espessura da gasolina pura no meio poroso e no poço de monitoramento na Coluna 1 em função do tempo.

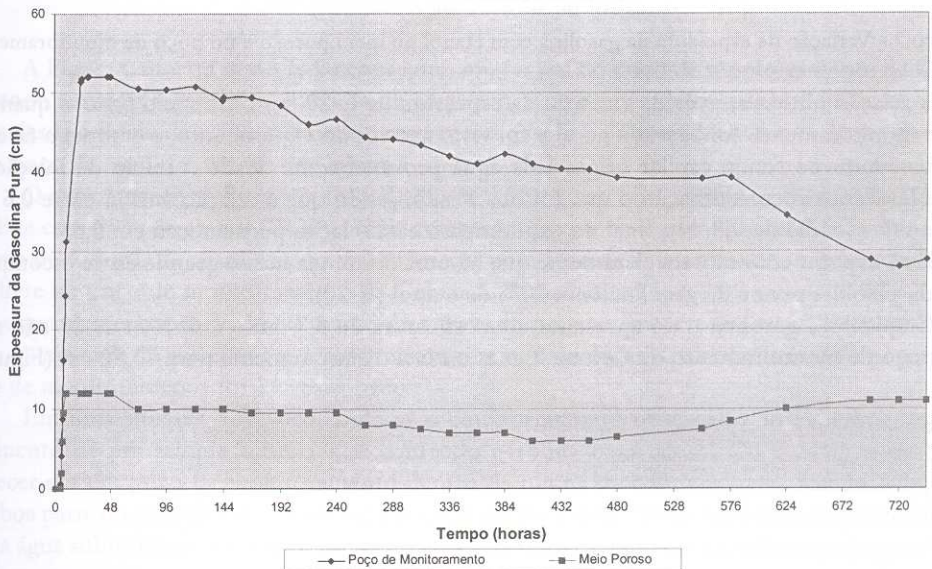


Gráfico 1 - Variação da espessura da gasolina pura no meio poroso e no poço de monitoramento

Pode ser observado através do Gráficos 1 que as espessuras da gasolina pura tanto no meio poroso quanto no poço de monitoramento variaram durante todo o experimento, resultando em uma relação entre ambas que variou entre 1,5 e 6,8, sendo que no final do experimento esta relação permaneceu constante em 2,6.

Em seu trajeto de drenagem, a gasolina pura (fluido não molhante) invadiu primeiro os poros com diâmetro maior, mais fáceis de serem acessados, por apresentarem valores mais baixos de pressão capilar, já que esta é inversamente proporcional ao raio dos poros. Em contato com a água, uma pequena porcentagem dos compostos BTEX que são os mais solúveis da gasolina pura devem ter se dissolvido.

No Gráfico 2 observa-se a variação da espessura da gasolina com etanol (E-20) no meio poroso e no poço de monitoramento na Coluna 2 em função do tempo.

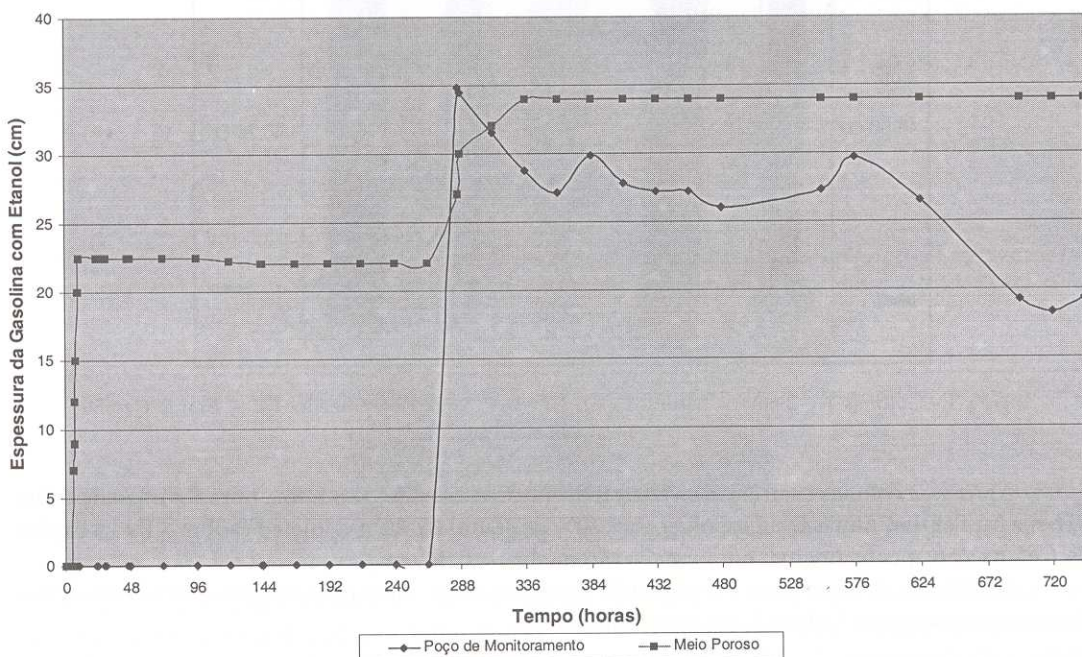


Gráfico 2 - Variação da espessura da gasolina com etanol no meio poroso e no poço de monitoramento

A relação obtida através da variação da espessura da E-20 tanto no meio poroso quanto no poço de monitoramento foi baseada no que foi visto através do experimento, e embora a fase livre tenha penetrado na franja capilar original da água provavelmente desde o início da injeção, os cálculos levaram em consideração o que foi observado, sendo que a relação variou entre 0,6 e 1,3 com um valor médio de 0,8. No final do experimento esta relação permaneceu em 0,6.

Este experimento mostra claramente que há uma diferença muito grande entre o comportamento da gasolina pura e da gasolina com 20% de etanol (E-20).

Enquanto a gasolina pura apresenta uma espessura de 5,7 cm em 6h30, a E-20 não migra para o poço de monitoramento da Coluna 2, mas o nível d'água aumenta para 75,50 cm (Figura 5).

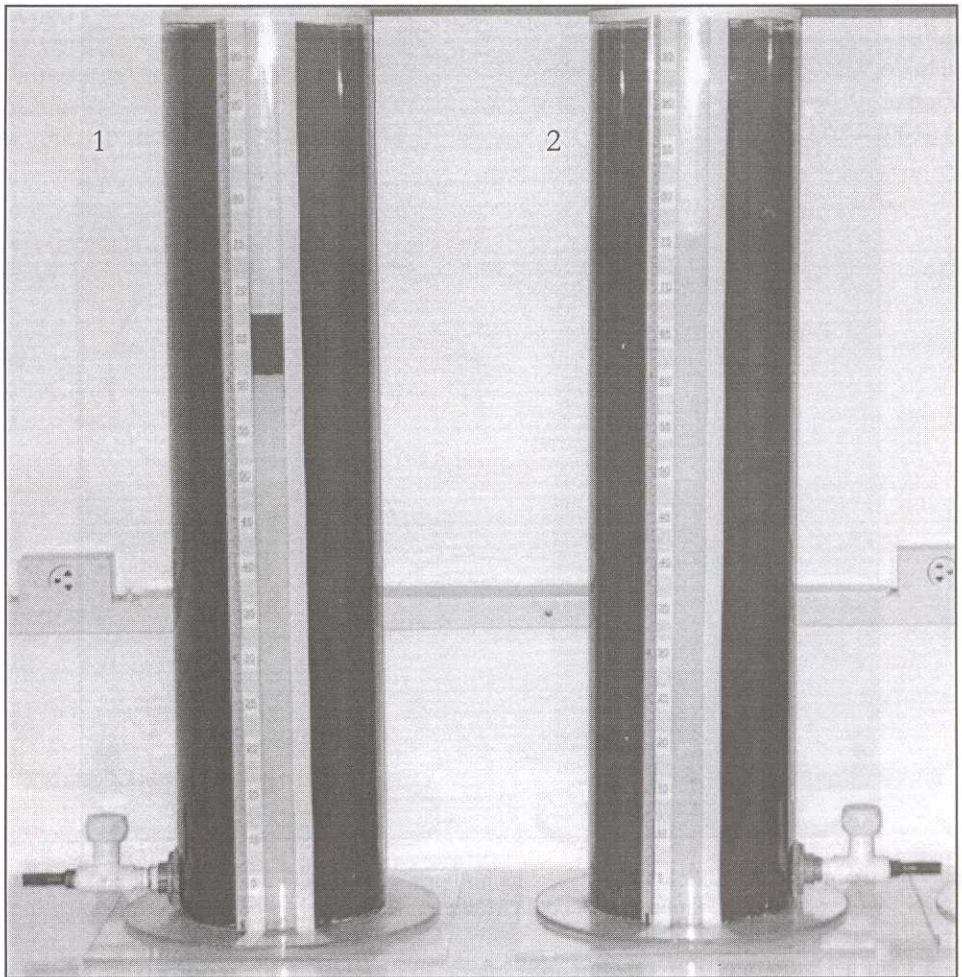


Figura 5 – Tempo = 6h30. Coluna 1 – Gasolina no Poço de Monitoramento = 5,7 cm. Coluna 2 – Nível D'Água = 75,50 cm

A Figura 6 mostra que a E-20 conseguiu migrar para o poço de monitoramento da Coluna 2, chegando a atingir a espessura máxima de 34,80 cm, e uma zona de transição de 6,3 cm, após 286 horas desde o início da primeira injeção, enquanto a gasolina pura apresentava 44,10 cm de espessura no poço de monitoramento da Coluna 1.

O experimento realizado neste trabalho mostrou que o comportamento em subsuperfície da gasolina com 20% de etanol (E-20) é mais complexo do que o da gasolina pura, pois enquanto um volume de 675 mL de gasolina pura foi suficiente para formar uma espessura máxima de 52 cm de fase livre no poço de monitoramento da Coluna 1, foram utilizados 2780 mL de E-20 para atingir uma espessura máxima de 34,80 cm de fase livre no poço de monitoramento da Coluna 2. Além dessa quantidade de gasolina ser 4 vezes maior, o tempo necessário para que a mesma penetrasse no poço de monitoramento foi 33 vezes maior.

Em uma situação real, mantendo-se o comportamento observado no experimento, após o vazamento de um tanque subterrâneo contendo gasolina com etanol (20 a 24%), a gasolina irá aparecer em um poço de monitoramento dentro da pluma de contaminação, somente depois que uma boa parte do etanol existente em sua composição tiver sido eliminada através do particionamento para a água subterrânea, e ter deixado no caminho de sua migração massa suficiente de gasolina para que a mesma possa migrar para o poço de monitoramento.

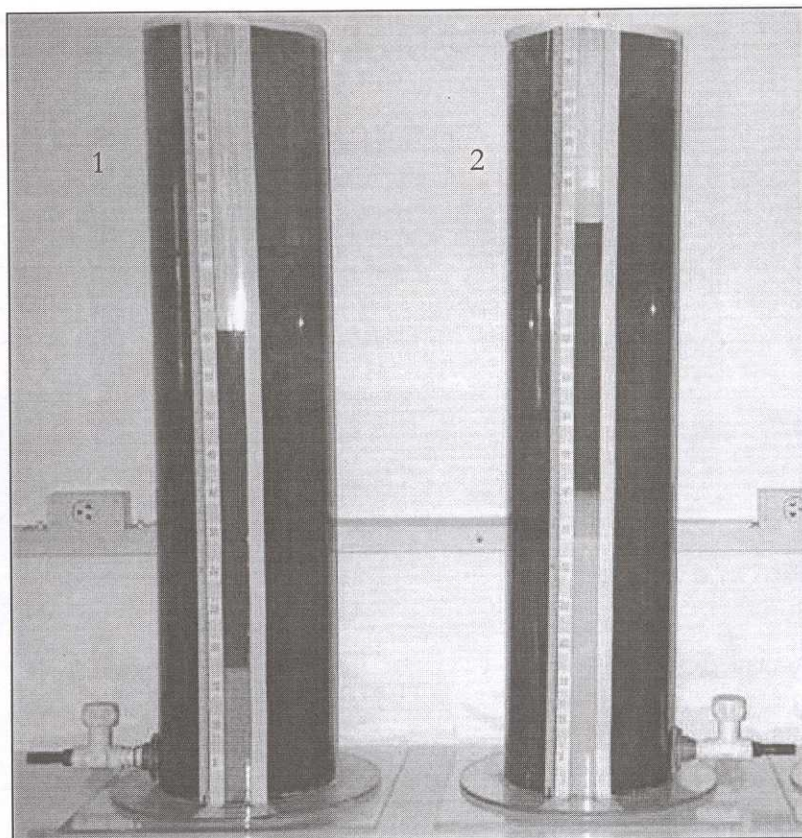


Figura 6 – Tempo = 286 h. Coluna 1 – Gasolina no Poço de Monitoramento = 44,10 cm. Coluna 2 – Gasolina no Poço de Monitoramento = 34,80 cm

A Figura 7 mostra esquematicamente a migração da E-20 no meio poroso até atingir o poço de monitoramento, assumindo fluxo radial a partir do centro do tubo de vidro. A Figura 7A mostra que após a E-20 entrar em contato com a água da franja capilar houve a formação da fase aquosa e da fase gasolina.

A Figura 7B mostra a evolução da migração da fase aquosa e da fase gasolina, com a primeira se espalhando lateralmente, e finalmente chegando nos limites da coluna (Figura 7C).

O deslocamento da água pela E-20 seguiu a curva de drenagem sendo o fluido molhante (água) drenado dos poros maiores primeiro pelo fluido não molhante (gasolina). Nesse percurso, ocorre uma redução no volume da E-20, devido ao particionamento para a água, além de uma redução no volume da água presa nos poros, a qual passa a formar a fase aquosa formada por etanol e gasolina dissolvida.

Quando a E-20 migrou deslocando a água, houve a precipitação da fase gasolina nos poros na forma de glóbulos à medida que mais etanol era particionado para a água carregando os compostos mais solúveis (BTEX) da mesma, o que foi verificado através do aumento progressivo de sua concentração na água, tanto a fase aquosa quanto a fase gasolina começou a migrar por caminhos preferenciais, alterando a permeabilidade do meio poroso, fazendo com que além do espalhamento lateral, houvesse também uma migração vertical verificada pelo aumento crescente da espessura de fase aquosa nos limites da coluna (Figura 7D).

Embora não fosse possível verificar visualmente no meio poroso, quando a fase gasolina conseguiu migrar até o limite do poço de monitoramento (Figura 7E), a mesma penetrou no poço formando a espessura aparente de fase livre dentro do mesmo.



Logo em seguida (Figura 7F) a fase gasolina atingiu os limites da coluna e então foi possível verificar visualmente que a mesma havia deprimido a franja capilar em 63%, devido a redução da tensão interfacial em 67% causada pelo particionamento de etanol para a água. Essa relação inversa entre o aumento do conteúdo de etanol e a redução da tensão interfacial já foi constatada por vários autores como Ryan e Dhir (1996), Oliveira (1997), Jawitz *et al.* (1998) e Powers *et al.* (2001).

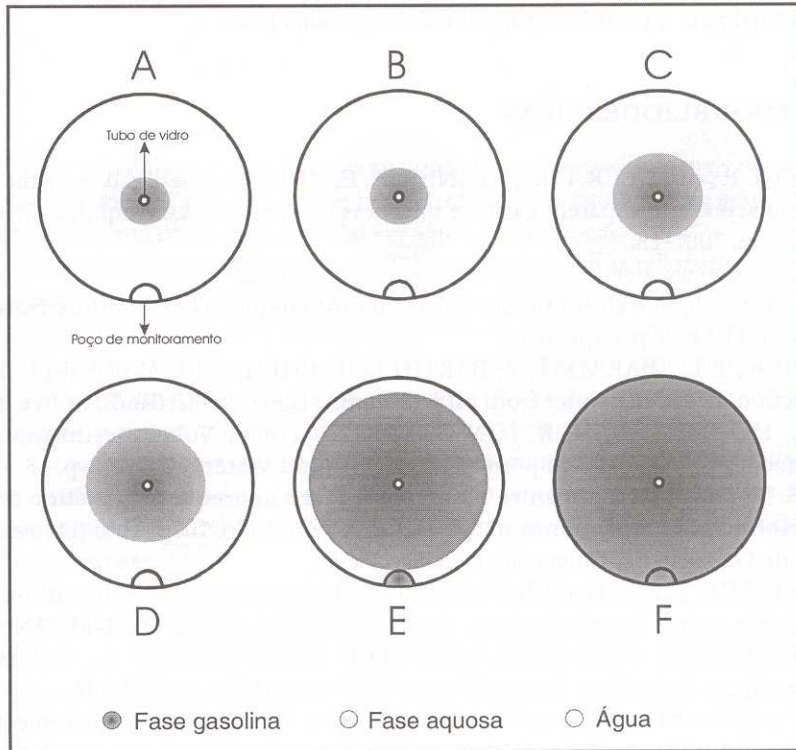


Figura 7 – Esquema Mostrando a Migração da E-20 na Coluna 2

Em uma situação real, mantendo-se o comportamento observado no experimento para a gasolina pura e para a E-20 pode-se afirmar que:

- A E-20 levaria mais tempo para aparecer em um poço de monitoramento em relação à gasolina pura, levando-se em consideração que o tempo obtido neste experimento para que a E-20 penetrasse no poço de monitoramento foi 33 vezes maior;
- O volume de E-20 necessário para formar uma massa suficiente de gasolina para penetrar no poço de monitoramento foi 4 vezes maior, pois a E-20 ocupa mais poros;
- A fase residual formada durante a migração da E-20 poderia posteriormente, caso não fosse totalmente re-dissolvida, ser distribuída por grandes distâncias gradiente abaixo da área fonte de contaminação e gerar uma fonte de contaminação permanente;
- As concentrações de BTEX são significativamente mais altas em uma pluma de fase dissolvida de E-20, em relação a uma pluma de fase dissolvida de gasolina pura, apesar da fração molar de BTEX ser menor na primeira devido à adição de etanol em sua composição;
- Em uma situação real, além do etanol aumentar a transferência de massa de BTEX para a água subterrânea, ele também seria responsável pelo aumento da pluma de BTEX, pois a redução da tensão interfacial entre a E-20 e a fase aquosa potencializaria a capacidade de migração da mesma em relação à gasolina pura;
- A redução da tensão interfacial contribuiu para a redução na altura da franja capilar com o aumento do conteúdo de etanol aquoso.

## CONCLUSÕES

- A espessura aparente da gasolina pura foi 2,6 vezes superior à espessura real da fase livre e a espessura aparente da E-20 foi 0,6 vezes superior a espessura real da fase livre;
- A tensão interfacial da E-20 foi 67% inferior a tensão interfacial da gasolina pura, possibilitando que uma quantidade maior de poros fosse acessada, refletindo em valores de saturação total para a E-20 54% superior ao da gasolina pura.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BALLESTERO, T. P. ; FIEDLER, F. R. ; KINNER, N. E. (1994) An investigation of the relationship between actual and apparent gasoline thickness in a uniform sand aquifer. **Ground Water**, v.32, n.5, p. 708-718.
- CETESB (2002). Site: [www.cetesb.sp.gov.br](http://www.cetesb.sp.gov.br). Acesso em 07.07.02
- \_\_\_\_\_, (2001) **Prevenção e atendimento a vazamentos em postos de combustíveis**. São Paulo, SMA/CETESB. 59p. (Apostila).
- De PASTROVICK, T. L. ; BARADAT, Y.; BARTHEL, R.; CHIARELLI, A; FUSSELL, D. R. (1979). **Protection of ground water from oil pollution**. Hague, Netherrlands, COWCAVE. 61 p.
- FARR, A. M.; HOUGHTALEN, R. J.; McWHORTER (1990) Volume estimation of light nonaqueous phase liquids in porous media. **Ground Water**, v.28, n. 1, p. 48-56.
- FERREIRA, S. M. (2003) **Relação entre a espessura real e aparente da gasolina com etanol e da gasolina pura em colunas de laboratório**. São Paulo, 107p. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- HALL, R. A. ; BLAKE, S. B. ; CHAMPLIN, S. C. (1984) Determination of hydrocarbon thickness in sediments using borehole data. In: NATIONAL SYMPOSIUM ON AQUIFER RESTORATION AND GROUNDWATER MONITORING, 4., Columbus, 1984. **Proceedings**. Columbus, National Water Well Association. p. 300-304.
- JAWITZ, J. W. ; ANNABEL, M. D. ; RAO, P. S. C. (1998) Miscible fluid displacement stability in unconfined porous media: Two dimensional flow experiments and simulations. **Journal Contaminate Hydrology**. V.31, n.3-4, p. 211-230.
- LENHARD, R. J. ; PARKER, J. C. (1990) Estimation of free hydrocarbon volume from fluid levels in monitoring wells. **Groundwater**, v.28, n.1, p. 57-66.
- OLIVEIRA, E. de (1997) **Ethanol flushing of gasoline residuals - microscale and field scale experiments**. Waterloo, 291p. Tese (Doutorado) - Universidade de Waterloo.
- PEREIRA, M. A. C. (2000) **Alteração da espessura da fase livre da gasolina sob ação co-solvente do etanol**. São Paulo, 85p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- POWERS, S. ; HUNT, C. S. ; HEERMANN, S. E. ; CORSEUIL, H. X. ; RICE, D. ; ALVAREZ, P. J. J. (2001) The transport and fate of ethanol and BTEX in groundwater contaminated by gasohol. **CRC Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, 31, n. 1, p.79-123.
- RYAN, R. G. ; DHIR, V. K. (1996). The effect of interfacial tension on hydrocarbon entrapment and mobilization near a dynamic water table. **Journal Soil Contamination**, v.5, n. 1, p. 9-34.