

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**SIMULAÇÃO COMPOSICIONAL PARA
TRANSPORTE DE HIDROCARBONETOS
EM AQÜÍFEROS**

Autor : Ana Helena Pithon dos Santos

Orientador: Denis José Schiozer

Co-orientador: Antônio Cláudio de França Corrêa

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO**

SIMULAÇÃO COMPOSICIONAL PARA TRANSPORTE DE HIDROCARBONETOS EM AQÜÍFEROS

Autor: **Ana Helena Pithon dos Santos**

Orientador: **Denis José Schiozer**

Co-orientador: **Antônio Cláudio de França Corrêa**

Curso: Engenharia de Petróleo

Dissertação de mestrado apresentada à comissão de Pós Graduação da faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Petróleo.

Campinas, 1998

S.P. - Brasil

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

**FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SIMULAÇÃO COMPOSICIONAL PARA
TRANSPORTE DE HIDROCARBONETOS
EM AQÜÍFEROS**

Autor: **Ana Helena Pithon dos Santos**

Orientador: **Denis José Schiozer**

Co-orientador: **Antônio Cláudio de França Corrêa**

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Denis José Schiozer
Unicamp

Prof. Dr. Antônio Celso Fonseca de Arruda
Unicamp

Prof. Dr. Chang Hung Kiang
Unesp

Campinas, 25 de agosto de 1998

Dedicatória

Dedico este trabalho àqueles que sempre me apoiaram, meus pais.

Agradecimentos

Este trabalho não poderia ser terminado sem a ajuda de diversas pessoas às quais expresso meus agradecimentos:

Aos meus pais pelo incentivo em todos os momentos de minha vida.

Ao meu orientador pela sua competência e dedicação, mostrando-me os caminhos a serem seguidos.

Ao meu co-orientador pela sua disposição e orientação.

A CAPES pela bolsa de estudos fornecida.

A todos os professores e colegas do Departamento de Engenharia de Petróleo, que ajudaram de forma direta e indireta na conclusão deste trabalho.

Resumo

SANTOS, Ana Helena Pithon dos, Simulação Composicional Para Transporte de Hidrocarbonetos em Aquíferos. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1998. 119 p. Dissertação (Mestrado)

Simuladores de fluxo são muito importantes para a previsão do comportamento de reservatórios e portanto muito utilizados na indústria do petróleo. O objetivo desse trabalho é verificar se a tecnologia de simulação de reservatórios de petróleo pode ser usada na simulação dos problemas de fluxo de NAPL na água subterrânea. Para tanto, foi realizada uma revisão bibliográfica de trabalhos na área de modelagem do transporte de poluentes no meio poroso e proposto um modelo de simulação para testar o uso do simulador composicional em casos de poluição de aquíferos. A escolha do modelo de simulador composicional foi definida de acordo com as características do agente poluente (hidrocarboneto) introduzido no aquífero. Este modelo pode ser utilizado nos casos onde o principal mecanismo de transporte dos poluentes é a advecção. Foram simulados vários exemplos de contaminação com diferentes poluentes de hidrocarbonetos, sendo estudados os vários tipos de comportamento dependentes das características do meio e propriedades do poluente em questão.

Palavras Chave

-simulação numérica, poluentes, hidrocarbonetos, aquíferos

Abstract

SANTOS, Ana Helena Pithon dos, Simulação Composicional Para Transporte de Hidrocarbonetos em Aquíferos. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1998. 119 p. Dissertação (Mestrado)

Reservoir simulators are very important for production forecast and therefore they are used in many situations in the petroleum industry. The main goal of this work is to verify if petroleum reservoir simulation technology can be applied to the modeling of NAPL flow in the underground water. A literature review was accomplished in the area of the pollutants transport model in porous media and a compositional simulator was tested for some examples of aquifers pollution. The choice of the compositional simulator model was defined due to the characteristics of the pollutant (hydrocarbon) injected in the aquifer. Such a model can be used in cases where the main mechanism of pollutants transport is the advection. Several examples were simulated with different hydrocarbon pollutants, with several types of behavior, as functions of the characteristics of the porous media and fluid properties.

Key Words

-numerical simulation, pollutants, hydrocarbons, aquifer

Índice

Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	x
Nomenclatura	xi
1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica	7
3. Água Subterrânea e Aquíferos.....	20
4. Poluentes no Meio Poroso.....	25
5. Desenvolvimento das Equações de Transporte de Poluentes.....	50
6. Comparação das equações: hidrologia x petróleo	74
7. Aplicações e Resultados	86
8. Conclusões e Recomendações.....	109
9. Referências Bibliográficas.....	112

Lista de Figuras

Figura 3. 1 – Áreas de recarga e descarga de aquíferos (Cleary,1989)	20
Figura 3. 2 - Divisões do sistema de água subterrânea (Cleary,1989)	21
Figura 3. 3 - Arranjo da água subterrânea (Blunt e Hornbrook, 1993)	22
Figura 4. 1 Processos que influenciam o destino e transporte de componentes químicos no subsolo (Charbeneau e Weaver, 1992).....	30
Figura 4. 2 Partição num sistema multifásico (Charbeneau e Weaver, 1992)	32
Figura 4. 3 Representação bidimensional de uma bolha de NAPL retida, (a) meio poroso saturado com água e (b) meio poroso saturado com ar (Hunt, Sitar e Udell, 1988)	48
Figura 5. 1 Seção transversal do meio poroso.....	51
Figura 7.1 – Esquema adotado para a simulação – Caso 1A	87
Figura 7.2 – Vazamento de gasolina num aquífero (S_o : saturação de óleo).....	91
Figura 7.3 – Caso 2A; componente C_5	93
Figura 7.4 – Caso 3A; componente C_{10}	94
Figura 7.5 – Caso 4A; componente C_+	94
Figura 7.6 – Descrição das heterogeneidades do meio	96
Figura 7.7 – Caso 2B; meio heterogêneo; componente C_{5-}	96
Figura 7.8 – Caso 3B; meio heterogêneo; componente C_{10}	97
Figura 7.9 – Caso 4B; meio heterogêneo; componente C_+	97
Figura 7.10 – Caso 2C; região submetida a alta saturação, componente C_{5-}	98
Figura 7.11 – Caso 2Ca; componente C_{5-}	99
Figura 7.12 – Caso 4C componente C_+	99
Figura 7.13 – Caso 2D; componente C_{5-}	101

Figura 7.14 – Caso 3D; componente C_{10}	101
Figura 7.15 – Caso 4D, componente C_+	101
Figura 7.16 – Caso 1E, componente C_{14} - Profundidade do Aquífero.....	103
Figura 7.17 – Caso 1E, gráfico de saturação de água em 2030.....	104
Figura 7.18 – Caso 1E; componente C_{14} - Vista de cima.....	105

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 – Variação da porosidade para diferentes tipos de solos (Guiguer, 1996)	23
Tabela 4.1 – Propriedades da Gasolina	26
Tabela 4.2 – Propriedades dos Constituintes de Combustíveis.....	29
Tabela 7.1 – Propriedades dos componentes utilizados nos exemplos	87
Tabela 7.2 – Curvas de permeabilidade relativa	89

Nomenclatura

Letras Latinas

B_w coeficiente de partição total da água	
C concentração da solução	Kg/m^3
c_i concentração para cada fase de cada constituinte	Kg/m^3
c_{oj} concentração do jésimo constituinte da fase óleo	Kg/mol
c_s concentração da fase solo	Kg/Kg
D_{dis} coeficiente de dispersão	m^2/s
D_L coeficiente longitudinal de dispersão hidrodinâmica	m^2/s
D_s coeficiente de difusão efetivo	m^2/s
$D_{w,a,o}$ coeficiente de difusão molecular da fase total para água, ar e óleo	m^2/s
D^* coeficiente de difusão molecular aparente	m^2/s
D^1 tensor de dispersão de quarta ordem	
D^m tensor de difusão macroscópico de segunda ordem incorporando difusão molecular e efeitos de tortuosidade	
D^α tensor macroscópico de segunda ordem incorporando efeitos dispersivos e difusivos	
F fluxo de massa	$\text{Kg/m}^2\text{s}$
f_i^α abastecimento externo	
g aceleração devido a gravidade	m/s^2
I_i^α troca de massa da espécie i devido a difusão interfásica	$1/\text{s}$
J_i^α vetor de fluxo médio (fluxo não advectivo)	$\text{Kg/m}^2\text{s}$
K_H constante da Lei de Henry	
K_d coeficiente de partição solo-água	m^3/Kg

K_o coeficiente de partição óleo-água	
K_{ws} condutividade hidráulica vertical do solo para água	m/s
k tensor permeabilidade intrínseca	m^2
$k_{r\alpha}$ permeabilidade relativa da matriz para a fase α	
m_0 concentração total inicial	Kg/m^3
m concentração total	Kg/m^3
n porosidade	
P_{ave} pressão média do fluido do solo	Pa
$P_{c,i}$ pressão capilar	Pa
P_e número de Peclet	
P_{vp} vapor presente	Pa
Q_{loss} perda volátil acumulada	Kg/m^2
q_w taxa de infiltração de água	m^3/s
$q_{i,j}$ taxa de fluxo	m^3/s
R constante do gás	$Kgm^2/s^2\text{°C}$
$r_{p,i}$ raio do poro	m
S solubilidade	Kg/m^3
S_k solubilidade da espécie k na água	Kg/m^3
S_{ad} contaminantes adsorvidos pelo solo	Kg/Kg
S' quantidade de soluto adsorvido	Kg/Kg
s_α saturação da fase α	
T temperatura	°C
$T_{1/2}$ tempo de meia vida	s
t tempo	s
V_T volume total do meio poroso	m^3
v_w velocidade de fluxo	m/s
v_x velocidade média linear da água subterrânea	m/s
v^{oi} taxa de água subterrânea fluindo com o componente i na fase α	m/s
w coeficiente empírico	
w_j peso molecular do jésimo constituinte	Kg/mol
w_k peso molecular do késimo constituinte	Kg/mol

w_i^α fração mássica	
z coordenada vertical	
$e^\alpha(\rho w_i)$ troca de massa da espécie i devido a mudança de fase	1/s
$D^\alpha(f)/Dt$ derivativa substancial	

Letras Gregas

α coeficiente de compressibilidade	ms^2/Kg
α_L fator de dispersividade dinâmica	
α^T dispersividade transversal	
β_{wr} ângulo de contato água-sólido na presença de NAPL	
β_w compressibilidade da água	
γ_k coeficiente de atividade da k ésima espécie (1 para soluções ideais)	
δ_{ij} matriz identidade	
ϵ fração de vazio	
θ_i iésimo constituinte da fase volumétrica	
θ_{wr} quantidade de água residual	
κ parâmetro de peso	
λ taxa constante de primeira ordem, relacionada com a 1/2 vida	1/s
λ_p índice de distribuição do tamanho de poros	
μ_α viscosidade dinâmica da fase α	Kg/sm
ρ_b densidade total do solo	Kg/m^3
ρ_{vp} densidade de vapor	Kg/m^3
ρ^α densidade mássica da fase α	Kg/m^3
σ_{ow} tensão interfacial NAPL-água	Pa
σ_{aw} tensão interfacial ar-água	Pa
σ_{oa} tensão interfacial NAPL-ar	Pa
σ' tensão intergranular	Pa
ϕ porosidade (nomenclatura do petróleo)	

Subscrito

[]_i fase volumétrica - w (água), a (ar) ou o (óleo)

[]_j componente de fase

Capítulo 1

Introdução

O aproveitamento do recurso hidrológico, no tocante a águas subterrâneas, vem crescendo em importância nas últimas décadas, apresentando-se como uma alternativa válida para o desenvolvimento sócio-econômico das massas populacionais, sobretudo em regiões onde fontes superficiais de água doce são escassas e inacessíveis ou mesmo em regiões em que a exploração deste recurso subterrâneo se apresenta como viável economicamente. Nota-se um incremento nos investimentos em perfuração e produção de poços nos quais se esperam grandes vazões. Normalmente o alvo destes poços é um bom aquífero regional.

1.1. Contribuição da Água Subterrânea

As águas subterrâneas representam 97% da água doce disponível existente no planeta, com exceção das calotas polares e geleiras. O Brasil detém um quinto de toda a água doce disponível no planeta. Somente um dos reservatórios subterrâneos existentes no Nordeste do Brasil possui um volume de 18 trilhões de metros cúbicos de água disponível para o consumo humano, volume este suficiente para abastecer toda a atual população brasileira por um período de no mínimo 60 anos (Informativo da ABAS, 1997). O Brasil tem o impressionante volume de 111 trilhões e 661 milhões de metros cúbicos de água em suas reservas subterrâneas.

As águas subterrâneas são responsáveis por 60% do consumo de água potável no Brasil, além de tratar-se de um recurso complementar mais barato na área servida pela rede pública de abastecimento, dispensando obras caras de captação, adução e tratamento. Um poço profundo é amortizado em cerca de um terço da sua vida útil. Os prazos de execução de um poço são de dezenas de dias, contra dezenas de meses nos casos de captação de águas superficiais (Informativo da ABAS, 1997). Elas são, tanto pela quantidade como pela qualidade, fator de desenvolvimento econômico e bem-estar social (Pacheco e Rebouças, 1984).

A água subterrânea contribui hoje, segundo dados do Departamento de Água e Energia Elétrica do Estado de São Paulo (DAEE), com 13% da água de abastecimento do município de São Paulo, onde existem 6000 poços cadastrados. Segundo Tinoco *et al.* (1990), existem cerca de 7000 poços profundos ativos na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), além de milhares de poços rasos do tipo cisterna, que existem espalhados por toda a periferia, em especial nas áreas não servidas pela rede pública de água. Existem evidências, porém, que o número de poços ultrapasse em muito esse valor. Pacheco (1984) localizou 475 poços em uma área de 100 km², onde apenas 247 poços estavam cadastrados no DAEE. Analisando os dados cadastrais relativos a cerca de 2300 poços na RMSP, verificou-se que uma parcela pouco significativa é utilizada para abastecimento público (11%), prevalecendo os usos particular e industrial. Existe ainda uma crescente dificuldade na captação de água superficial de boa qualidade e em grande quantidade, o que torna evidente a necessidade de se proteger os mananciais subterrâneos.

1.2. Contaminação de Aqüíferos

Os recursos hídricos subterrâneos constituem a origem do escoamento básico dos rios, representam ricas reservas de água, geralmente de boa qualidade, e dispensam custosas estações de tratamento. Embora as águas subterrâneas sejam naturalmente mais bem protegidas dos agentes contaminantes do que os rios, elas são alvos de vazamentos de tanques de armazenamento, derramamento de compostos poluentes no solo, sendo atingidas por infiltração, além de vários outros riscos de poluição devido aos impactos da produção

industrial e da agroindústria.

A experiência internacional tem mostrado que os compostos voláteis formam um grupo de contaminantes encontrados freqüentemente em águas subterrâneas e solos. Exemplo destes compostos são os alcanos e alcenos clorados, aromáticos, e compostos de gasolina. Uma característica destes compostos é o deslocamento da zona vadosa para a zona saturada e vice-versa, como foi verificado no Capítulo 7, nos exemplos abordados. Portanto, a remediação de sítios contaminados por compostos voláteis deve normalmente contar com processos que englobem ambas as zonas.

A problemática da contaminação da água subterrânea e solo por compostos orgâno-halogenados em São Paulo e no Brasil ainda não foi satisfatoriamente estudada. Alguns casos de contaminação são conhecidos mas não existe um cadastro oficial de locais contaminados. A falta de informações se constitui na principal dificuldade da modelagem do problema, visto que o meio onde os fluidos estão contidos não pode ser bem caracterizado.

O potencial de contaminação por gasolina foi tratado por Oliveira *et al.* (1990). Segundo os autores, o município de São Paulo está sob eminente ameaça de contaminação por milhares de tanques de gasolina enterrados. Em 1995, mais de 1300 postos de gasolina, contendo milhares de tanques de estocagem, completaram 20 anos de idade. A experiência na Europa e Estados Unidos tem mostrado que a maioria dos tanques sem proteção catódica sofrem corrosão e vazam dentro de 20 anos após a instalação (Oliveira *et al.*, 1990).

As técnicas de remediação de sítios contaminados são consideradas caras e portanto pouco praticadas. Uma legislação cada vez mais rígida quanto ao controle ambiental pode aumentar a necessidade do estudo destas técnicas. Simuladores numéricos do fluxo e transporte de contaminantes são fundamentais para o entendimento da extensão da contaminação e para o estudo de métodos de remediação, portanto, simuladores capazes de modelar diversos processos de descontaminação de aquíferos serão importantes na fase de desenvolvimento e implantação destas técnicas.

1.3. Modelagem e Simulação Numérica

A habilidade para simular o comportamento de componentes não aquosos numa fase líquida (NAPL) do meio poroso, é um passo importante no esforço para o entendimento da migração e transporte de contaminantes na água subterrânea (Pinder e Abriola, 1986). A simulação ajuda a compreender a física fundamental do sistema, constituindo-se de uma poderosa e conveniente ferramenta para testar hipóteses. O simulador torna-se um importante, senão essencial, mecanismo para testar estratégias de remediação.

As equações governantes do fluxo multifásico de contaminantes no meio poroso, são altamente não lineares. Na solução destas equações, restrições de estabilidade e convergência limitam o espaçamento nodal e time-steps, o que resulta numa grande demanda de esforços computacionais e tempo de CPU (Pinder e Abriola, 1986). Para a descrição da migração de NAPL com muitos componentes, é preciso adicionar uma nova equação para cada componente ou para cada pseudo-componente gerado pelo agrupamento de componentes. Uma complicação adicional, está no fato de que alguns tipos de contaminação, somente podem ser modelados em três dimensões.

Nos casos simulados nesse trabalho foram encontrados alguns problemas de convergência quando adicionadas muitas variáveis no meio, como por exemplo vários poços de injeção de água, ou mudanças na porosidade ou permeabilidade do meio.

O entendimento dos processos que regem o transporte de contaminantes no meio poroso requer uma série de estudos, devido a complexibilidade e o número de variáveis envolvidas na modelagem. Todas essas dificuldades, fazem da utilização dos simuladores uma vantagem crescente que deve ser explorada. A utilização de simuladores na indústria do petróleo se tornou essencial como mecanismo de previsão de comportamento dos reservatórios. O estudo da viabilidade da utilização de simuladores de fluxo em meios porosos, para a modelagem de aquíferos, é um dos objetivos desta dissertação.

A causa física para o transporte de NAPL no meio poroso é a mesma para o transporte

de óleo, gás e água em reservatórios de petróleo (Young, 1992). Entretanto, há diferenças na importância dos vários mecanismos de transporte, tais como, difusão-dispersão, e, processos físicos, tais como, degradação microbiana. O fluxo multifásico no meio poroso tem sido simulado numericamente na indústria do petróleo por mais de trinta anos. Embora os modelos de reservatórios de petróleo e de água subterrânea tenham fenômenos de fluxo similares, há uma limitação entre essas disciplinas. Uma das questões desta dissertação é o quanto da tecnologia de simulação de reservatórios de petróleo pode ser usada na simulação dos problemas de fluxo de NAPL na água subterrânea.

A escolha do modelo de simulador foi definida de acordo com as características do agente poluente (hidrocarboneto) introduzido no aquífero. Os modelos composicionais são os mais indicados, pois consideram o balanço de massa a nível dos vários componentes existentes nas fases óleo e gás, o que melhor representa a situação física em questão. Neste tipo de modelo, as propriedades dos fluidos são obtidas através de equações de estado, que são relações semi-empíricas que relacionam tais propriedades com as variáveis pressão, temperatura e composições dos fluidos.

Os modelos composicionais permitem a utilização de vários componentes na simulação de reservatórios, sendo portanto de grande importância na reprodução de um modelo de aquífero contaminado por hidrocarbonetos. Outra característica importante, que justifica a escolha do simulador, é a mudança na composição dos hidrocarbonetos quando transportados no meio poroso. O modelo composicional permite a variação da composição em todas as fases (Guiguer, 1991).

Neste trabalho foi utilizado o simulador composicional da CMG (Computer Modelling Group) denominado GEM (General Adaptive Implicit Equation of State Compositional Model), simulador este, disponível para a realização das simulações no Departamento de Engenharia do Petróleo.

O objetivo principal desta dissertação é testar o uso de simuladores composicionais de petróleo para os casos de contaminação da água subterrânea por componentes

hidrocarbonetos; por isso, foi realizada uma ampla revisão bibliográfica de trabalhos na área de modelagem do transporte de poluentes de hidrocarbonetos no meio poroso, bem como das características do fluxo destes poluentes no meio poroso.

O desenvolvimento desta dissertação começa, então, com uma revisão bibliográfica de alguns trabalhos efetuados na área de modelagem e equacionamento do transporte de componentes orgânicos, hidrocarbonetos, no meio poroso, seguido por uma descrição de alguns mecanismos que regem o transporte dos poluentes no meio poroso. Objetivando estudar o equacionamento do transporte no meio poroso, foi demonstrado o equacionamento de Abriola (1984). Para o estudo da viabilidade da utilização de simuladores de petróleo em aquíferos, foram desenvolvidos exemplos de aplicação com a utilização do simulador composicional (GEM).

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Vários autores descrevem o equacionamento para a modelagem do transporte de poluentes de hidrocarbonetos no meio poroso saturado e não-saturado. Algumas modelagens utilizam o equacionamento composicional, muito usado em petróleo, enquanto que outras utilizam o equacionamento da hidrogeologia, usado para água subterrânea. Visando um conhecimento das modelagens existentes e o tipo de abordagem de cada autor ao descrever o transporte de NAPL, foi realizada uma revisão bibliográfica onde os trabalhos foram agrupados de acordo com o tipo de abordagem utilizada ao modelar o transporte dos poluentes no meio poroso.

2.1. Trabalhos que utilizam o simulador composicional do petróleo

Young (1992) desenvolveu um importante trabalho na comparação da utilização de um simulador composicional de petróleo, para os casos de contaminação de água subterrânea por hidrocarbonetos. O equacionamento de Young assume equilíbrio local para a partição dos componentes entre as fases, não considera a adsorção, difusão molecular e dispersão hidrodinâmica. As equações também não consideram as reações químicas e nem a degradação biológica. Young chega a conclusão de que o método de simulação composicional pode tratar um número arbitrário de fases e componentes, sendo portanto conveniente para a simulação do transporte de contaminantes orgânicos na água subterrânea, embora sejam necessárias algumas modificações para o tratamento de processos químicos,

físicos e biológicos, importantes na água. Este trabalho de Young será detalhado, mediante a apresentação do Capítulo 6 deste trabalho – comparação das equações de hidrologia e do petróleo.

Hinkley e Killough (1992) apresentaram a aplicação de um simulador de reservatório de petróleo para o problema do transporte multifásico de contaminantes na zona não saturada. Os resultados da infiltração de gasolina e de um contaminante mais pesado que a água foram apresentados. O simulador não permite que os componentes entrem na fase água, portanto a solubilidade na água não é levada em consideração. O método IMPES foi utilizado como opção de solução. Os autores mencionam o incomparável nível de capacidade de análise do fluxo multifásico dos simuladores de petróleo, chegando a resultados satisfatórios e simulações com sucesso, para o caso de NAPL na água subterrânea. Esse modelo de Hinkley e Killough será usado para a validação do uso do simulador composicional GEM, utilizado nesse trabalho.

2.2. Trabalhos que utilizam outras formulações

Abriola e Pinder (1985) desenvolveram formulações que descrevem o transporte simultâneo de contaminante químico de três formas físicas: como uma fase não aquosa (imiscível), como componente solúvel da fase aquosa e como fração móvel da fase gás.

O contaminante é composto por dois componentes diferentes, sendo um ligeiramente volátil e com pouca solubilidade na água e outro não volátil e insolúvel na água. Cada fase é considerada contínua e a clássica lei do balanço macroscópico de mecanismos contínuos é aplicada.

Para o desenvolvimento das equações, foram feitas algumas suposições:

1. matriz rígida relaxada, ou seja, a matriz pode se deformar, mas os grãos individuais serão rígidos ou incompressíveis;
2. adsorção não é acomodada, ou seja, é desprezada;

3. a equação de balanço para a fase aquosa é aplicada no lugar da equação de balanço do componente água;
4. possui a fase NAPL com dois componentes; e
5. a formação e migração do vapor de água, assim como a adsorção da água nas partículas do solo não são incluídos.

Os efeitos da matriz e compressibilidade dos fluidos, gravidade, composição de fase, troca de massa na interface, capilaridade, difusão e dispersão foram considerados, resultando num sistema de três equações diferenciais parciais não lineares, sujeitas a duas restrições de equilíbrio e cinco incógnitas: duas pressões capilares e três frações de massa.

As formulações de Abriola e Pinder permitem determinar a saturação de fluido e a concentração de poluente em cada fase, em função do espaço e do tempo, num meio heterogêneo. O sistema de equações não pode ser resolvido por meios analíticos, sendo portanto, obtida uma boa aproximação através da discretização por diferenças finitas. Foi desenvolvido um modelo numérico implícito unidimensional. As equações desenvolvidas foram similares na forma aquelas usadas nos modelos composicionais de fluxo em reservatórios de petróleo. Com base na experiência da indústria do petróleo, um esquema de solução simultânea implícito de diferenças finitas foi usado para a resolução das equações obtidas. O modelo de Newton-Raphson foi utilizado para a resolução das equações não lineares.

Os coeficientes de dispersão e difusão são constantes para este problema. A densidade da fase gás é assumida obedecer a lei dos gases ideais e as outras fases de fluidos são tratadas como levemente compressíveis. As relações de saturação são lineares nas variáveis de pressão capilar e a permeabilidade relativa bifásica é função quadrática da saturação de fluidos.

O movimento dos contaminantes nas fases água e gás é controlado moderadamente pela difusão, pois não há movimento convectivo destas fases. A difusão de gás é o principal mecanismo de transporte de contaminantes .

Para demonstrar a aplicabilidade desta proposição, foi desenvolvido um modelo de diferenças finitas, implícito e unidimensional, e usado para simular a infiltração de uma mistura de hidrocarbonetos numa coluna de solo. A migração da fase orgânica junto com a migração da pluma de contaminante nas fases gás e água foram simuladas. A convergência do esquema de iterações do modelo foram demonstradas eurísticamente para este problema, junto com a convergência do esquema de diferenças no espaço e tempo. Então, um modelo foi desenvolvido, o qual pode descrever muito da complexibilidade da migração de contaminante no subsolo.

Faust (1985), apresentou um modelo matemático, baseado na simplificação do convencional fluxo trifásico de equações. Com base nesta simplificação, um modelo numérico foi desenvolvido, descrevendo o fluxo simultâneo de água e de um fluido imiscível sob condições de meio poroso saturado e não saturado.

As simplificações utilizadas por Faust são:

1. o gradiente de pressão no ar é desprezível; e
2. a pressão do ar é a pressão atmosférica

O modelo convencional do fluxo trifásico tem três equações diferenciais parciais governantes para água, gás e líquido não aquoso. O uso da suposição simplificada para aplicação em lixos perigosos elimina o tratamento explícito da equação do gás (ar).

Faust teve seu ponto de partida nas equações de Peaceman (1977) para fluxo trifásico. As formulações do fluxo trifásico poderão ser simplificadas para a aplicação em fluxos imiscíveis na zona não saturada e superfície da água subterrânea. A simplificação mais significativa é que a pressão na fase ar é atmosférica. Para sistemas de superfície é também apropriado assumir as densidades e viscosidades como independentes da pressão.

Os métodos numéricos usados neste modelo incluem aproximação por diferenças finitas, iteração totalmente implícita Newton-Raphson e solução direta de matriz. Juntas,

estas técnicas numéricas provêm uma solução estável.

O modelo apresentado por Faust (1985) é uma adaptação das técnicas da indústria do petróleo, mas é especial para condições típicas de contaminação de água subterrânea. Adotando uma suposição utilizada em métodos de zona não saturada, as equações de fluxo trifásico são simplificadas.

A formulação matemática e o modelo numérico têm sido testados na estabilidade, precisão e habilidade para simular condições diferentes. O modelo numérico é estável e aplicável para uma grande variedade de problemas. Faust testou um exemplo para contaminantes com densidade maior que a água, onde a análise vertical unidimensional é muitas vezes usada com sucesso. Na ausência de heterogeneidade significativa, o transporte de contaminantes será primeiramente para baixo. Quando o fluido imiscível, mais denso, alcança uma barreira de baixa permeabilidade, o modelo unidimensional não é mais suficiente. Para contaminantes menos densos que a água, geralmente é necessário uma análise multidimensional. Migrações lateral e vertical podem ocorrer até na zona não saturada.

Quando características de fluxo multifásico são consideradas, alguns modelos parecem imprecisos. O conceito de “lentes flutuando” formadas a partir do derramamento de óleo, é um exemplo. As lentes são zonas de proporções variadas de água e líquido imiscível. Isto sugere que observações de poços (os quais não tem significativo efeitos capilares) podem não ser representativos das condições do meio poroso.

Parâmetros e mecanismos de transferência interfásica não foram incluídos neste modelo, porém são necessários para componentes de grande volatilidade.

Osborne e Sykes (1986) desenvolveram um modelo matemático bifásico e bidimensional, baseado na lei de Darcy e conservação de massa para cada líquido, para simular a migração de um solvente orgânico não aquoso, numa seção vertical abaixo do local contaminado. Para um sistema contendo dois fluidos imiscíveis sem transferência de massa

entre eles, a equação de continuidade é requerida para cada fluido. O fluido e o meio poroso foram assumidos incompressíveis.

Para a solução implícita das equações de transporte, foi utilizado um modelo de elementos finitos, Waterloo (simulador para fluxo imiscível bifásico). A teoria e precisão do modelo é verificada pela comparação dos resultados de simulação com dados existentes de um simulador de fluxo unidimensional e bifásico, desenvolvido por Arthur D. Little Inc. (1983).

Pinder e Abriola (1986) desenvolveram uma modelagem semelhante aquela apresentada em 1985, porém com algumas suposições diferentes:

1. não há ocorrência de reações químicas, além da adsorção;
2. a matriz do meio poroso é rígida;
3. não há fonte externa; e
4. a fase ar é imóvel.

As equações foram desenvolvidas das leis básicas de balanço de massa e conceito de volume médio. A validade deste modelo depende das relações constitutivas empregadas. Neste modelo, o uso da lei de Darcy para representar o fluxo convectivo da fase fluido, a suposição de imobilidade do ar, e a suposição do equilíbrio de partição, são a chave para a formulação.

As equações foram escritas eliminando o termo de troca de interfase e incluem somente as fases que contém explicitamente as espécies para as quais a equação é escrita. A presença de vapor de água na fase gás foi desprezada.

Os simuladores mais avançados até 1987 eram: Abriola e Pinder (1985), Faust (1985), Little (1983), e Osborn e Sykes (1986). Os últimos três modelos foram baseados na suposição de fluxo imiscível, enquanto que o modelo de Abriola e Pinder, poderia ser acomodado para a dissolução e volatilização dos componentes de NAPL. O modelo de

Osborne e Sykes, empregava o método de elemento finito, enquanto que os outros modelos usavam a aproximação por diferenças finitas das equações governantes. A resolução das equações algébricas não lineares, no caso de Faust, Osborn e Sykes, e Abriola e Pinder, era feita através do procedimento de iterações Newton-Raphson e técnicas de solução totalmente implícitas.

Baehr e Corapcioglu (1987) desenvolveram um modelo para prever o destino de um contaminante orgânico imiscível, tal como gasolina, na zona não saturada. O modelo considera a adsorção e as transformações moleculares, reações bióticas ou abióticas são incorporadas como termo fonte nas equações de conservação de massa. A hipótese de continuidade é assumida, ou seja, variáveis contínuas são utilizadas para quantificar o movimento e a composição de massa em cada fase. A fase sólida é assumida ser incompressível. As mudanças na composição das fases devido a transferência de massa de sistemas químicos naturais (vapor de água, gases dissolvidos no solo), assim como outros possíveis poluentes é assumido desprezível.

As equações governantes são obtidas pelo desenvolvimento das equações de conservação de massa para as fases água, ar e óleo, e para cada constituinte do contaminante.

Um modelo de equilíbrio é assumido para a partição mássica entre as fases ar, óleo, água e adsorvidas. Um método para estimar a taxa de biodegradação aeróbia é incorporado no modelo, considerando o transporte de oxigênio livre no subsolo.

São apresentadas simplificações apropriadas do modelo geral, para a resolução de dois problemas importantes: a previsão do destino de hidrocarbonetos retidos na zona não saturada e o estabelecimento da pluma de óleo após o derramamento acidental.

O sistema unidimensional de equações diferenciais parciais não lineares, é resolvido numericamente para estimar a taxa na qual os constituintes dissolvidos penetram no aquífero, bem como a taxa na qual constituintes voláteis deixam o solo por difusão.

Esta solução é obtida pelo uso de esquema de diferenças finitas e um método de projeção avançada para avaliar os coeficientes não lineares. Chegou-se a conclusão de que os efeitos difusivos na fase água podem ser desprezíveis quando comparados aos efeitos difusivos e dispersivos no ar (volatilização). Na fase imiscível a difusão molecular é insignificante e o fluxo total dessa fase pode ser aproximado pelo termo advectivo, aproximação essa, frequentemente empregada em petróleo e hidrogeologia. Os componentes aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno) são 99% dos hidrocarbonetos que penetram no aquífero, enquanto que os não aromáticos vão para a atmosfera.

Parker, Lenhard, e Kuppusamy (1987) desenvolveram um modelo paramétrico para descrever as relações funcionais entre permeabilidade relativa – saturação – pressão do fluido, num sistema bifásico ou trifásico sujeito a uma trajetória monotônica de saturação num meio poroso incompressível. O trabalho é focado no movimento de fase convectivo sem atenção a composição heterogênea de fase. Nenhuma consideração é dada para as equações de transporte convectivo-dispersivo para componentes individuais de fase, e o único efeito nas equações de fluxo, será a adição de termos para as taxas de transferência de massa interfásica.

A função pressão – saturação: é assumido que num sistema bifásico a diferença de pressão interfacial é função da saturação do fluido molhante. Sabendo que a molhabilidade segue a ordem água > óleo (NAPL) > ar.

A função da permeabilidade: assumindo a permeabilidade relativa da água como função somente da saturação de água

Kuppusamy, Sheng, Parker e Lenhard (1987), desenvolveram um modelo bidimensional de elementos finitos para o fluxo multifásico através do solo, envolvendo três fluidos imiscíveis: ar, água, e uma fase líquida não aquosa (NAPL – *p cymene* → hidrocarboneto derivado do benzeno). A formulação de elementos finitos é aplicada para o meio poroso com pressão constante da fase ar. Foi considerado o fluxo multifásico, incompressível, sem transferência interfásica e fluido com densidade e viscosidade constante.

Para a validação do modelo, foram realizados experimentos laboratoriais envolvendo deslocamento de água em colunas de solo pelo *p cymene* a pressão constante. Um modelo bidimensional foi simulado, baseado num caso hipotético de campo, onde ocorre o vazamento de um tanque. O transporte do poluente no solo na zona vadosa e na água subterrânea é analisado.

Hunt, Sitar, e Udell (1988) escreveram um trabalho com o objetivo de examinar os problemas quando uma fase líquida não aquosa está presente na água subterrânea, e avaliar alternativas de limpeza da água subterrânea contaminada. Os poluentes estudados são levemente solúveis na água e transportados como uma fase líquida separada. O movimento desta fase através do solo e aquífero é inicialmente controlado pelo potencial do fluido e por suas propriedades físicas, tais como: tensão interfacial, densidade e viscosidade.

Uma análise do mecanismo que controla a migração de NAPL e dissolução, revela que a extração de água como técnica de limpeza de água subterrânea é ineficiente. Hidrocarbonetos de Petróleo e solventes líquidos orgânicos são presos dentro do meio poroso como “gânglias” ou “lentes”, devido as tensões interfaciais entre ar-NAPL e água-NAPL. Nestas condições em que se encontra, o poluente não poderá ser removido pela extração da água subterrânea.

Meegoda, Gunasekera, e Hyjack (1989) desenvolveram uma nova técnica para simular o movimento de contaminantes, vindos de tanques de armazenamento enterrados, da zona vadosa para a superfície da água. Objetivou-se determinar a distribuição da gasolina e o impacto dos contaminantes residuais no solo, na qualidade da água-subterrânea. Os testes foram realizados numa centrífuga, obtendo resultados superiores aos encontrados através dos modelos matemáticos convencionais.

O método proposto, com a ajuda de uma centrífuga, pode simular condições de campo em ensaios de curta duração devido aos métodos gravitacionais artificiais aplicados na amostra, além do nível de stress dos modelos artificiais que são equivalentes ao encontrado no campo. A centrífuga pode simular a franja capilar e a superfície da água, além

de criar um perfil tridimensional, acelerando o processo de transporte.

Sleep e Sykes, (1989) desenvolveram um modelo para a previsão do destino de componentes orgânicos voláteis imobilizados, no meio poroso saturado. O modelo leva em consideração a variação do fluxo de água saturado, a dependência da densidade com o fluxo de gás, além do transporte das fases água e gás. O fluxo das fases água e gás não são parcialmente ligados devido a suposição de que os efeitos capilares entre as fases água e gás são desprezíveis. A capacidade de levar em consideração condições de desequilíbrio em respeito a transferência de massa interfásica é também implementada. O modelo é testado num problema de campo simples e hipotético envolvendo o transporte de trichloroethylene (TCE). A equação da fase água é resolvida independente da pressão da fase gás e efeitos de viscosidade. Condições isotérmicas são assumidas, além de densidade constante para a fase água. O transporte além das fronteiras de fase, ocorre somente por advecção.

O modelo incorpora taxas para a dissolução, volatilização e partição gás-líquido. Do ponto de vista qualitativo, o modelo desenvolvido simula com sucesso o transporte de componentes orgânicos voláteis no meio saturado, incluindo a dissolução, volatilização e processo de partição gás-líquido.

Guiguer (1991) desenvolveu um modelo numérico para estudo do destino de resíduos de DNAPL (componentes mais densos e imiscíveis na água) em aquíferos heterogêneos. Estes componentes mais densos podem ficar retidos nos poros por forças capilares formando uma saturação residual, que lentamente poderá ir se dissolvendo na fase água e movendo-se por advecção e dispersão. O modelo numérico bidimensional, envolvendo a dissolução de vários componentes orgânicos na água subterrânea, também incorpora fatores como a adsorção e biodegradação.

A partir da equação da continuidade, foram desenvolvidas equações para um sistema de dois componentes: água e NAPL. O movimento do componente m dentro da fase NAPL não foi considerado e a fase NAPL foi considerada imóvel.

A formulação matemática desenvolvida foi implementada num modelo numérico bidimensional, com formulação em elementos finitos para resolver as equações diferenciais parciais. O modelo foi testado com a simulação de um vazamento de 200 litros de TCE num aquífero heterogêneo arenoso.

Charbeneau e Weaver (1992), estudaram os processos envolvidos na modelagem do transporte de contaminantes no meio poroso, tais como: volatilização, degradação, adsorção e partição multifásica, lixiviação, advecção e dispersão. Um exemplo de aplicação é apresentado, mediante o vazamento de contaminantes de hidrocarbonetos. Algumas suposições do modelo são:

- transporte de NAPL na zona não saturada é assumido ser unidimensional;
- o gradiente de pressão capilar é desprezado, exceto na sua influência na infiltração de NAPL no solo;
- equações hiperbólicas – método das características;
- a recarga do aquífero não é importante para este caso;
- o espalhamento é assumido radial e a espessura das “lentes” é determinada pela flutuação;
- fluxo horizontal com gradiente independente da profundidade;
- mistura de dois componentes; e
- densidade, viscosidade, pressão capilar e permeabilidade relativa constantes.

White, Oostrom e Lenhard (1995) descreveram a utilização de um simulador, STOMP, para a investigação de tecnologias de remediação para limpeza de componentes orgânicos dentro do solo e da água subterrânea. O simulador resolve numericamente o fluxo e transporte através de um meio saturado, usando esquema de diferenças finitas para discretizar as equações governantes da conservação.

STOMP é um simulador tridimensional, trifásico e composicional para modelar a migração de contaminantes e tecnologias de remediação de sítios contaminados com componentes orgânicos e radionuclídeos associados.

O sistema de equações diferenciais não lineares é fechado pela suposição de equilíbrio local, termodinâmico e químico. As aproximações numéricas do STOMP, supõem possíveis riscos numéricos perto da fase de transição, que podem ser solucionados com a suposição de que o transporte advectivo e difusivo – dispersivo através da fase gás é desprezado e que existem condições isotérmicas.

A solubilidade da água na NAPL é desprezível e o componente orgânico tem baixa solubilidade na água. A partição entre as fases aquosa e sólida é descrita por um termo linear através de um coeficiente de distribuição constante.

A configuração deste simulador difere de outros devido a sua capacidade de modelar caminhos de saturação de imbibição e drenagem, retenção de fluidos e dissolução de NAPL retidos.

Terminada a revisão de alguns importantes trabalhos na área de modelagem, cabe aqui uma breve informação a respeito do simulador composicional que será utilizado neste trabalho, o GEM (General Adaptive Implicit Equation of State Compositional Model).

O GEM é um simulador composicional da CMG (Computer Modelling Group), o qual inclui opções tais como equações de estado, dupla porosidade, gás carbônico (CO₂), gases miscíveis, óleo volátil, gás condensado, poços horizontais, gerenciamento de poços, comportamento de fases complexo e muito mais opções. O GEM foi desenvolvido para simular efeitos composicionais de fluidos de reservatórios durante recuperação primária e processos avançados de recuperação.

A sua utilização para os casos de contaminação de aquíferos será estudada neste trabalho. A possibilidade de simulação com o uso de vários componentes, além da variação na composição desses componentes, faz desse simulador uma ferramenta importante para caracterizar as condições reais de contaminação por poluentes de hidrocarbonetos.

Através da revisão bibliográfica conclui-se que a modelagem no meio poroso envolve

um grande número de variáveis que dependem das características do meio e do tipo de poluente em questão. Para o estudo do transporte de NAPL na zona vadosa e aquífero, alguns trabalhos pesquisados utilizaram a tecnologia desenvolvida em estudos de reservatórios de petróleo, dentre eles pode-se citar o modelo apresentado por Faust (1985) que é uma adaptação das técnicas da indústria do petróleo, mas é especial para condições típicas de contaminação de água subterrânea. Hinkley e Killough (1992), apresentaram a aplicação de um simulador de reservatório de petróleo para o problema do transporte multifásico de contaminantes na zona não saturada e Young (1992) desenvolveu um importante trabalho na comparação da utilização de um simulador composicional de petróleo, para os casos de contaminação de água subterrânea por hidrocarbonetos.

Capítulo 3

Água Subterrânea e Aquíferos

Água sub-superficial é a água encontrada abaixo da superfície do solo e água subterrânea é a água na região saturada. A precipitação pluviométrica é responsável pela maior parte de recarga de água subterrânea. A água proveniente da precipitação entra, por infiltração, no sistema de água subterrânea nas áreas de recarga (Figura 3.1) e desce lentamente para uma área de descarga (riacho ou poço em bombeamento).

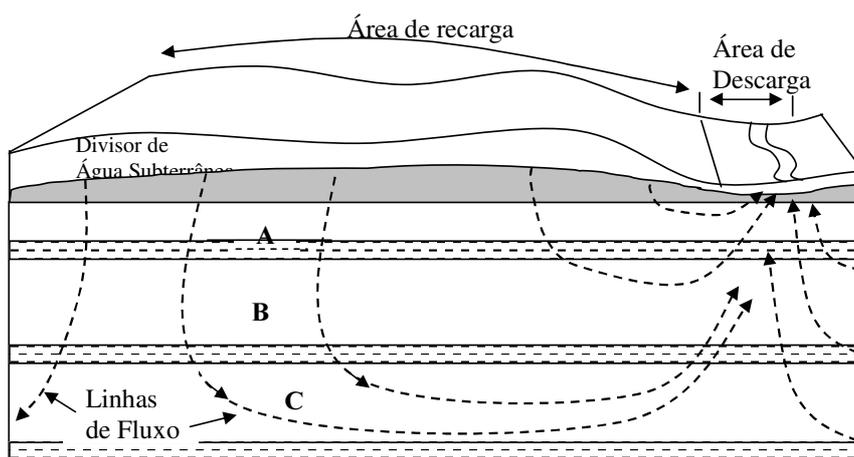


Figura 3. 1 – Áreas de recarga e descarga de aquíferos (Cleary,1989)

A Figura 3.1 é uma reprodução de um sistema de aquífero. Existem aquíferos confinados profundos, como B e C, e aqueles que são freáticos, como A.

Aquífero é uma formação geológica que contém água e permite fluxo significativo através dele, ou seja, é permeável. Um aquícluído é uma formação que pode conter água, mas é impermeável. Um aquítarde é uma camada acima ou abaixo de um aquífero, a qual atua como uma barreira semi-permeável, através da qual, somente pequenas quantidades de fluidos podem passar (Figura 3.2).

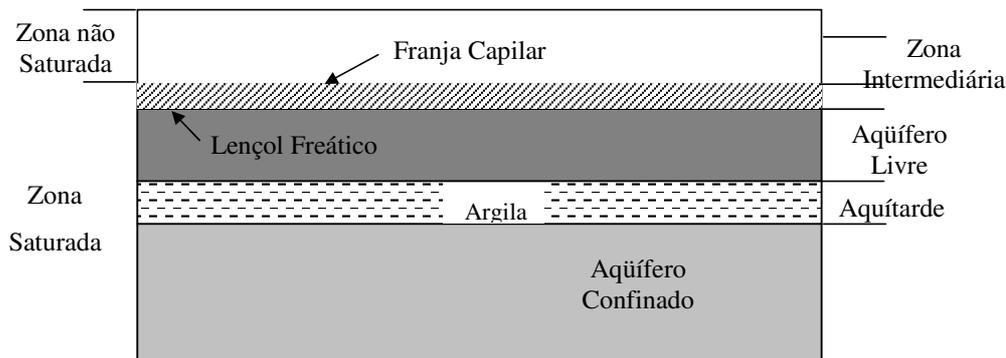


Figura 3. 2 - Divisões do sistema de água subterrânea (Cleary,1989)

A zona vadosa, é a região do solo onde os poros estão preenchidos por ar e água. A superfície freática separa a zona de saturação da zona vadosa. A definição técnica de lençol freático é a superfície por onde a pressão da água nos vazios é igual a pressão atmosférica local. A elevação do lençol freático flutua naturalmente durante o ano todo, fazendo parte de um ciclo hidrológico. A franja capilar, a qual contém água móvel, está acima da superfície freática. O topo da franja capilar é chamado de superfície da água. Pode-se visualizar este arranjo da água subterrânea na Figura 3.3.

A superfície da água está normalmente a uma profundidade de 0 a 50 metros. Solos contendo quantidades apreciáveis de matéria orgânica tem profundidades de 1 a 2 metros.

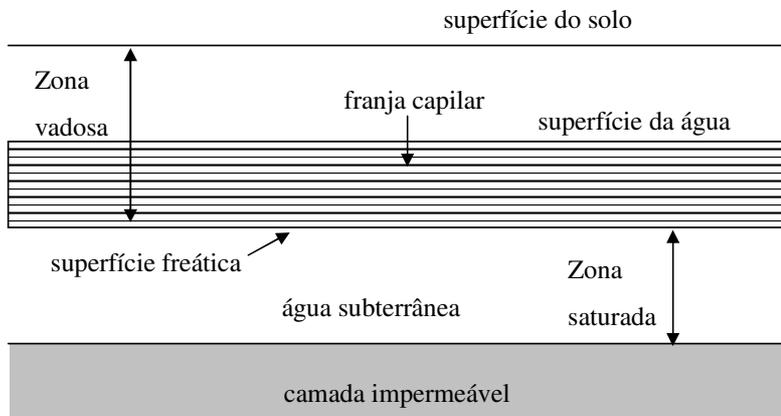


Figura 3.3 - Arranjo da água subterrânea (Blunt e Hornbrook, 1993)

A quantidade de água e ar no solo é determinada pela quantidade de água disponível e pelo tipo, estrutura e estratificação do solo. Quando ocorre uma contaminação, essas características do solo, juntamente com as propriedades físicas e químicas do poluente é que vão determinar o comportamento desse poluente no solo, ou seja, a sua migração através da sub-superfície.

No caso de uma contaminação por hidrocarbonetos, as propriedades físicas do solo que mais influenciam o comportamento dos combustíveis líquidos são:

- Porosidade;
- Condutividade Hidráulica (permeabilidade);
- Heterogeneidade dessas propriedades entre os diferentes tipos de solo.

Porosidade e a condutividade hidráulica podem variar dentro de um mesmo tipo de

solo. Diferenças em grande escala nessas propriedades podem influenciar o transporte multifásico de hidrocarbonetos (Guiguer, 1996)

Porosidade é a proporção entre o volume de espaços vazios no solo e o volume total da matriz do solo e é expressa em porcentagem. Abaixo podemos ver alguns valores típicos de porosidade total para diferentes solos:

Tabela 3.1 – Variação da porosidade para diferentes tipos de solos (Guiguer, 1996)

TIPOS DE SOLO	VARIAÇÃO DE POROSIDADE (%)
Areia ou cascalho	25 a 40
Areia e cascalho misturados	25 a 35
Sedimentos glaciais	10 a 20
Argila	33 a 60

A condutividade hidráulica é a medida da habilidade do solo em transportar fluido, mas é também função das propriedades do fluido em consideração. Em petróleo, a propriedade do meio poroso que mede a capacidade deste se deixar atravessar por um fluido é denominada de permeabilidade, cujo símbolo pode ser escrito como k , medida em Darcy.

A quantidade de água presente no solo e as características e concentrações dos constituintes nos hidrocarbonetos podem influenciar significativamente o comportamento dos combustíveis líquidos no solo. Um solo próximo a superfície que tenha uma quantidade baixa de água e um conteúdo elevado de material orgânico, tende a reter os constituintes de peso molecular maior num vazamento de hidrocarbonetos. A adsorção de hidrocarbonetos em materiais do solo aumenta com o declínio de umidade e aumento de conteúdo orgânico (Guiguer, 1996).

As heterogeneidades do solo, acarretam em diferenças na porosidade e condutividade hidráulica, dentro, ou entre diferentes camadas de solo.

A configuração dessas camadas de solo influenciam os caminhos de migração dos combustíveis líquidos. Por exemplo, um vazamento de gasolina pode migrar descendentemente através de um solo arenoso e horizontalmente quando encontrarem camadas impermeáveis de argila de baixa condutividade hidráulica

Os fenômenos físicos principais que controlam a migração de compostos orgânicos no solo são:

- Advecção;
- Dispersão;
- Adsorção e retardamento;
- Transformações químicas e biológicas

No Capítulo 4, serão descritos estes mecanismos de transporte de poluentes com detalhes.

Capítulo 4

Poluentes no Meio Poroso

O entendimento dos fatores que afetam o destino e transporte de contaminantes no solo não saturado e na água-subterrânea são de grande importância para determinar a capacidade assimilativa do solo, ou seja, o quanto é provável o acúmulo de componentes químicos no perfil do solo ou o transporte destes para contaminar a água-subterrânea.

Nesta dissertação de mestrado, estaremos trabalhando com poluentes de hidrocarbonetos, limitando portanto a análise para esses tipos de contaminantes.

Os mecanismos que regem o transporte dos poluentes no meio poroso e algumas características do óleo cru são descritas a seguir.

4.1. Composição do Óleo Cru e seu Potencial de Contaminação

Óleo cru é uma mistura de centenas de produtos de diferentes constituintes químicos. A grande maioria dos óleos é composta por moléculas de hidrocarbonetos. A exata composição do óleo depende da localização e idade do reservatório.

A maioria dos produtos de hidrocarbonetos são formados da destilação do óleo cru; as frações leves formam a gasolina, as frações médias são usadas para o diesel e combustível de

avião e os constituintes pesados são usados para óleo de motor. O resíduo faz o piche e o asfalto. Óleo cru e seus derivados contém componentes de hidrocarbonetos que tem significativa solubilidade na água (Freeze e Cherry, 1979). Geralmente derivados mais leves do petróleo têm maiores solubilidades. A gasolina comercial, por exemplo, tem solubilidade de 20-80 mg/l. Isso pode ser detectado pelo gosto e cheiro em concentrações de menos de 0.005 mg/l.

Comentário: (Ineson e Packham, 1967)

A gasolina, um dos poluentes escolhidos para utilização nos exemplos de contaminação estudados nessa dissertação, pode ser composta de numerosos constituintes (algumas centenas) e a maior parte desses constituintes é classificada como alifáticos ou aromáticos. Os compostos alifáticos incluem constituintes como o butano, o penteno e o octano. Os compostos aromáticos incluem constituintes como o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno e os xilenos.

A composição das misturas de gasolina varia muito mas pode-se citar algumas propriedades da gasolina:

Tabela 4.1 – Propriedades da Gasolina

PROPRIEDADE	GASOLINA
Componentes	C ₄ a C ₁₂
Peso molecular	100 a 105
Densidade (kg/m ³) a 15,5°C	720 – 780
Viscosidade Centipoise a 20°C Centipoise a –20°C	0,37 – 0,44 0,60 – 0,77
Pressão de vapor Reid, mm Hg	413 – 775
Limites de flama, % do volume Menor Maior	1,4 7,6
Ponto de faísca, °C	-42,78
Solubilidade em água, % do volume a 21,11°C mg/l a 20° - 25 °C	traço 98 – 240

Uma vez que estes produtos destilados ou o óleo cru é derramado, sua composição

muda. Depois de um derramamento, no solo ou água, os componentes leves evaporam, deixando somente os resíduos mais pesados e viscosos. Durante os primeiros dias, este é o mecanismo dominante natural de remoção de hidrocarbonetos. Em casos de derramamento em mares calmos, metade da massa derramada será evaporada em 50 horas. Para componentes menos voláteis, a taxa é mais demorada. O mais significativo processo de degradação é por oxidação química ou biológica. Todos os constituintes hidrocarbonetos do óleo cru são biodegradáveis.

Um poluente de hidrocarboneto, derramado sobre ou abaixo da superfície do solo, se moverá para baixo, devido a ação de forças gravitacionais através da zona vadosa ou não saturada, alcançando a franja capilar. Se o poluente for menos denso que a água, este se espalhará na sua superfície, formando uma espécie de camada. O solo e a rocha, nesta camada, conterão hidrocarbonetos, água e ar. Se o óleo é mais denso que a água, ele continuará a migração para baixo, poluindo toda a profundidade da água subterrânea até alcançar uma camada impermeável, espalhando-se por todo o fundo da zona saturada.

Existem várias propriedades dos combustíveis líquidos que podem influenciar a mobilidade e a retenção desses combustíveis no solo:

- Densidade;
- Viscosidade dinâmica;
- Solubilidade;
- Pressão de vapor.

A densidade dos combustíveis líquidos é menor que a da água e essa diferença pode causar um efeito significativo no escoamento e retenção dos combustíveis líquidos em solo úmido ou saturado em água. Um aumento na temperatura tende a baixar tanto a densidade quanto a viscosidade e pode causar uma mobilidade maior dos combustíveis líquidos no solo. Porém pequenas mudanças na viscosidade não afetarão significativamente a mobilidade de alguns produtos no solo (Guiguer, 1996).

A solubilidade dos constituintes da gasolina é a medida de quanto um constituinte

pode se dissolver em água. Os constituintes de hidrocarbonetos que apresentam solubilidade maior são os aromáticos leves, como o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno e o xileno. A pressão de vapor pode ser usada para indicar a tendência de um constituinte líquido de se volatilizar e passar para a fase de vapor. A proporção de volatilização da gasolina líquida depende das pressões de vapor de seus constituintes; quanto maior a pressão de vapor, maior a volatilização. A pressão total de vapor da gasolina pode ser dada pela soma das pressões parciais dos constituintes individuais.

Na Tabela 4.2 serão apresentadas algumas propriedades de alguns constituintes de combustíveis.

4.2. Transporte de Poluentes

Existem vários fatores e processos que afetam o transporte dos poluentes. A Figura 4.1, mostra uma vista esquemática dos processos que afetam o destino e transporte destes poluentes. Esta figura mostra uma superfície próxima a fonte de contaminação, que pode ser um vazamento, por exemplo (Figura 4.1).

Alguns dos componentes químicos podem ser imobilizados dentro da área da fonte, enquanto que o restante está livre para se transportar através de uma das fases móveis. A partição multifásica, determina o quanto de constituintes químicos reside em cada fase. Os constituintes químicos, vindos da fase de vapor, são perdidos para a atmosfera pelo processo de volatilização. Os componentes solúveis podem ser levados da área da fonte de contaminação pela água infiltrada no solo. A taxa do movimento de componentes químicos durante a lixiviação deverá ser menor do que a taxa de água em movimento, se os componentes químicos estiverem significativamente sorvidos no solo, ou particionados numa fase imóvel de hidrocarbonetos.

Tabela 4.2 – Propriedades dos Constituintes de Combustíveis

Nome	Fórmula Empírica	Peso Molecular	Solubilidade em água a 25°C (mg/l)	Pressão de vapor a 20°C (mm Hg)	Constante de Adsorção do Solo K_{oc} (l/kg)
n-butano	C ₄ H ₁₀	58,12	61,4(1atm)	1560	490
Isobutano	C ₄ H ₁₀	58,12	48,9(1atm)	2250	420
n-pentano	C ₅ H ₁₂	72,15	41,2	424	910
Isopentano	C ₅ H ₁₂	72,15	48,5	575	880
l-penteno	C ₅ H ₁₀	70,14	148	531	460
n-hexano	C ₆ H ₁₄	86,18	12,5	121	1900
l-hexeno	C ₆ H ₁₂	86,16	50	150	910
2-metilpentano	C ₆ H ₁₄	86,18	14,2	172	1500
Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	84,16	59,7	77,6	960
Benzeno	C ₆ H ₆	78,11	1780	75,2	190
n-heptano	C ₇ H ₁₆	100,20	2,68	35,6	4300
2-metilhexano	C ₇ H ₁₆	100,23	2,54	51,9	3200
Metilciclohexano	C ₇ H ₁₄	98,19	15	36,2	1800
Tolueno	C ₇ H ₈	92,14	537	21,8	380
n-octano	C ₈ H ₁₈	114,23	0,66	10,5	8200
2,4-dimetilhexano	C ₈ H ₁₈	114,23	1,5	23,3	5200
Etilbenzeno	C ₈ H ₁₀	106,17	157	7,08	680
m-xileno	C ₈ H ₁₀	106,17	162	6,16	720
2,2,4-trimetilhexano	C ₉ H ₂₀	0,80	11,3	11,3	8700
1,3,5-trimetilbenzeno	C ₉ H ₁₂	120,20	72,6	1,73	940
2,2,5,5-tetrametilhexano	C ₁₀ H ₂₂	142,49	0,13	6,47	14000
1,4-dietilbenzeno	C ₁₀ H ₁₄	134,22	15	0,697	2900
Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	170,3	0,005	0,075	88000

◆ alifáticos

◆ aromáticos

Ref: Publicação da API (1993)

Na área da fonte de contaminação e durante o transporte, alguns dos componentes químicos podem ser perdidos devido a degradação, por fatores bióticos ou abióticos. Se as perdas e a retardação não forem suficientes, alguns dos componentes químicos alcançarão a superfície da água e serão transportados com o fluxo de água-subterrânea.

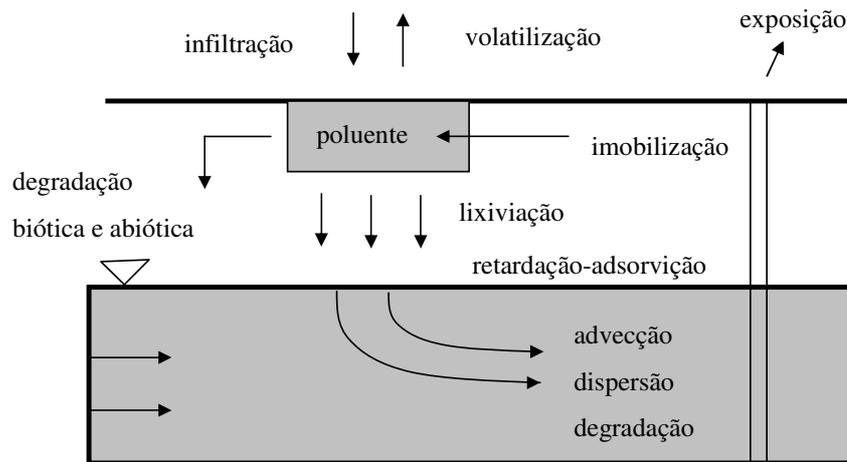


Figura 4. 1 Processos que influenciam o destino e transporte de componentes químicos no subsolo (Charbeneau e Weaver, 1992)

O fluxo de um contaminante imiscível é controlado por seu próprio potencial de fluxo, o qual depende da pressão, gravidade, e forças de superfície, não sendo necessariamente similar ao potencial de fluxo da água subterrânea (Faust, 1985). A seguir serão mencionados processos importantes para a modelagem do transporte de poluentes.

|A nomenclatura utilizada nessa dissertação provém de trabalhos relativos a modelagem de fluxo na água subterrânea. Alguns autores adotam variações na nomenclatura utilizada em seus trabalhos, como consequência disso, foram encontrados em diferentes trabalhos algumas variáveis comuns referidas com diferentes letras. A nomenclatura utilizada nesse trabalho, relativo a água subterrânea, possui um padrão diferente daquele utilizado na nomenclatura dos trabalhos na engenharia de petróleo (isso será percebido pelo leitor ao longo do texto).

Comentário: Citar exemplos???

4.2.1. Partição Multifásica

Para algumas aplicações, como por exemplo, derramamento de hidrocarbonetos de petróleo, além das fases água, ar e solo, temos uma fase imiscível presente. O espaço poroso precisa ser preenchido pela somatória dos fluídos presentes, então:

$$n = \theta_w + \theta_a + \theta_o \quad (4-1)$$

onde n é a porosidade, θ_i é o iésimo constituinte da fase volumétrica, e os subscritos se referem a água (w), ar (a), e fase líquida não aquosa (NAPL) ou óleo (o). Componentes químicos individuais se particionam entre as várias fases de acordo com os princípios de equilíbrio termodinâmico (mesma atividade em cada fase) e fatores cinéticos. A maioria dos modelos usados são baseados na suposição de equilíbrio local e/ou controle de solubilidade. As concentrações para cada fase de cada constituinte, são C_w , C_a , e C_o , sendo todos massa por unidade de volume. A concentração da fase solo é especificada como massa sorvida por massa de solo, e é designada por C_s . A concentração total, m , a qual é a massa do constituinte por volume total, é dada por:

$$m = \theta_w c_w + \theta_a c_a + \theta_o c_o + \rho_b c_s \quad (4-2)$$

onde ρ_b é a densidade total do solo.

Quando se considera o transporte de constituintes dentro de um sistema multifásico, a principal questão é a relação das concentrações entre as fases. A mais simples e comum aproximação, assume que a taxa de massa transportada dentro de uma fase é baixa comparada com a quantidade de massa transferida entre as fases em contato local. Sendo este o caso, temos a permanência do equilíbrio termodinâmico, sendo chamado de suposição de equilíbrio local. Há exceções, entretanto, onde a transferência de massa cinética é importante e a suposição de equilíbrio não se aplica.

A suposição de equilíbrio local diz que a concentração em qualquer fase pode ser relacionada com outra através do coeficiente de partição termodinâmico, mostrado esquematicamente na Figura 4.2:

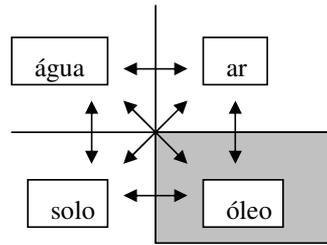


Figura 4. 2 Partição num sistema multifásico (Charbeneau e Weaver, 1992)

$$c_a = K_H c_w \quad (4-3)$$

$$c_s = K_d c_w \quad (4-4)$$

$$c_o = K_o c_w \quad (4-5)$$

Para a análise do transporte de soluto num sistema multifásico, em equilíbrio local, é conveniente relacionar todas concentrações com a concentração da água, enquanto que para a análise da volatilização, a concentração da fase ar é mais apropriada. Isto permite expressar a concentração total em termos de concentração dentro de uma fase particular.

Nas equações acima K_H é a constante da Lei de Henry, enquanto que K_o e K_d são os coeficientes de partição óleo-água e solo-água, respectivamente. Ambos, K_H e K_o , são adimensionais, enquanto que K_d tem unidades de volume por massa. Substituindo estas relações de equilíbrio na Equação 4.2, temos:

$$m = (\theta_w + \theta_a K_H + \theta_o K_o + \rho_b K_d) c_w = B_w c_w \quad (4-6)$$

B_w é chamado de coeficiente de partição total da água.

A Equação 4.6 mostra a relação entre a concentração total e a concentração aquosa. Relações similares podem ser escritas para cada uma das outras concentrações de fase.

A constante da Lei de Henry, K_H , é adimensional. Esta constante pode ser escrita

como a razão da densidade de vapor (ρ_{vp}) com a solubilidade (S), onde a densidade de vapor é relacionada com o vapor presente através da lei dos gases ideais, $\rho_{vp} = P_{vp} / RT$, onde R é a constante do gás e T é a temperatura em graus Kelvin. K_d é o coeficiente de distribuição, que será explicado no Item 4.2.2.

Muito pouco é conhecido em relação a K_o , exceto que ele não é uma constante, mas depende da composição da fase óleo. Sendo que esta composição varia com o tempo, de acordo com a ação dos poluentes, K_o também vai variar. Modelos composicionais são requeridos para o estudo do K_o através do tempo. Para a partição entre a fase óleo e água, Corapcioglu e Baehr (1987) aplicaram a Lei de Raoult, a qual diz que a concentração da fase aquosa é igual a solubilidade da fase aquosa do constituinte em equilíbrio com a fase do constituinte puro multiplicado pela fração molar do constituinte na fase óleo.

O modelo composicional resultante (Charbeneau e Weaver, 1992) nos dará:

$$K_o = \frac{w_k \sum_{j=1}^{N_c} c_{oj} / w_j}{S_k \gamma_k} \quad (4-7)$$

$j=1, 2, \dots, N_c$, sendo N_c o número total de constituintes.

c_{oj} é a concentração do j-ésimo constituinte da fase óleo

A Equação 4.7 é escrita para a espécie k, a qual é uma que não pertence a nenhuma das N espécies que constituem a fase óleo. w_j é o peso molecular do j-ésimo constituinte [M/mol], S_k é a solubilidade da espécie k na água [M/L³], e γ_k é o coeficiente de atividade da k-ésima espécie (o qual é igual a 1 para soluções ideais).

Para determinar o quanto do poluente vai dissolver na água, temos que saber a solubilidade deste componente. A gasolina, sendo composta de constituintes aromáticos

leves, tem maior solubilidade na água. A quantidade de poluente que fica adsorvida no solo é determinada pela constante de adsorção no solo. Se a constante é alta, os constituintes permanecem adsorvidos. Na Tabela 4.2 temos algumas das propriedades de constituintes de combustíveis. A tendência de um constituinte líquido se volatilizar e passar para a fase vapor, depende de sua pressão de vapor (Tabela 4.2).

4.2.2. Adsorção - Hunt, Sitar e Udell

Comentário: 1988

Assim como componentes de hidrocarbonetos podem ser retidos no meio poroso por forças capilares, eles podem ser quimicamente adsorvidos por partículas de solo. Hidrocarbonetos normalmente adsorvem em materiais orgânicos. A maior parte das rochas de aquíferos contém 0.1% ou menos de componentes orgânicos pesados, portanto a adsorção de poluentes de óleo é insignificante quando comparada a quantidade de material retido nos poros, saturação residual.

Grande parte da literatura considera a adsorção em superfícies imóveis de solo, como causa da retardação da migração dos contaminantes no meio poroso (*e.g.*, Gillham e Cherry, 1982).

As reações químicas e bioquímicas que podem alterar a concentração dos contaminantes na água subterrânea, podem ser agrupadas em categorias: reações de adsorção e desorção, reações ácido - base, reações de solução e precipitação, reações de oxidação - redução, síntese microbial.

As reações de adsorção para os contaminantes na água subterrânea, são normalmente vistas como sendo muito rápidas em relação a velocidade de fluxo. A quantidade de contaminantes que é adsorvido pelo solo é função da concentração em solução, $S_{ad}=f(C)$. Isto segue que:

$$\frac{\partial S_{ad}}{\partial t} = \frac{\partial S_{ad}}{\partial C} \cdot \frac{\partial C}{\partial t} \quad (4-8)$$

e

$$\frac{\rho_b}{n} \frac{\partial \bar{S}_{ad}}{\partial t} = \frac{\rho_b}{n} \frac{\partial \bar{S}_{ad}}{\partial C} \cdot \frac{\partial C}{\partial t} \quad (4-9)$$

Temos que:

C = concentração da solução

S_{ad} = contaminantes adsorvidos pelo solo

ρ_b = densidade total de massa do meio poroso

t = tempo

n = porosidade

O termo $\partial S_{ad}/\partial C$ representa a partição do contaminante entre a solução e o sólido e o termo $\partial C/\partial t$ representa a variação da concentração com o tempo.

A partição do soluto entre as fases líquida e sólida num meio poroso é determinada em experimentos de laboratório e normalmente expressa numa forma gráfica, onde a massa adsorvida por unidade de massa de sólido seca é plotada contra a concentração do constituinte na solução. Esta relação gráfica de S_{ad} versus C e sua equivalente expressão matemática, são conhecidas como isotermas.

Os resultados dos experimentos de adsorção são geralmente plotados num gráfico log-log. Para espécies de soluto a baixa ou moderada concentração, as relações gráficas são obtidas numa ampla taxa de variação. Esta condição pode ser expressa como:

$$\log S_{ad} = b \log C + \log K_d \quad (4-10)$$

ou

$$S_{ad} = K_d C^b \quad (4-11)$$

onde S_{ad} é a massa de soluto adsorvida ou precipitada no sólido por unidade de massa seca do meio poroso, C é a concentração do soluto, e K_d e b são coeficientes que dependem do

soluto, do meio poroso e de outras condições do sistema. A inclinação da relação de adsorção é representada pelo termo b . Se $b=1$, a isoterma é linear e da Equação 4.11, temos:

$$\frac{dS_{ad}}{dC} = K_d \quad (4-12)$$

onde K_d é conhecido como coeficiente de distribuição. Este parâmetro é amplamente usado em contaminação de água subterrânea. K_d é uma representação válida da partição entre líquido e sólido somente se as reações que causam esta partição são rápidas e reversíveis e se estas isotermas são lineares.

A transferência por adsorção ou outros processos químicos da massa de contaminante da água para a parte sólida do meio poroso, enquanto ocorre o fluxo, causa um retardamento na frente de avanço do contaminante.

Sitar *et al.* (1987) examinaram dados de análises químicas de solos vindos de locais onde houve uma liberação de NAPL. Eles encontraram que para altas concentrações adsorvidas de solventes orgânicos encontrados em amostras de solos não poderiam ser explicados usando os modelos de adsorção da Equação 4.11, e eles concluíram que os componentes estão presentes como uma fase líquida separada. A distinção clara entre componentes adsorvidos e fase líquida separada, muitas vezes não é feita, ou, análises químicas são incorretamente interpretadas.

A adsorção depende portanto, da quantidade de matéria orgânica do solo, da umidade e do peso molecular, quando se trata de hidrocarbonetos.

4.2.3. Volatilização

Volatilização é um processo que envolve transferência de massa do solo, ar, e água que estão presentes no meio poroso, para a atmosfera. A volatilização é a transferência de massa associada com difusão. A taxa de volatilização é afetada por vários fatores, tais como

as propriedades do solo, propriedades químicas e condições do meio ambiente. A taxa de volatilização é limitada pela concentração de vapor químico, o qual é mantido na superfície do solo, e pela taxa que este vapor é lançado para a atmosfera. O mecanismo de volatilização pode ser comparado com a evaporação de água do solo, onde no lugar da água, temos o componente químico sendo "evaporado".

A volatilização pode ser modelada usando a segunda Lei de Fick. Um modelo simples, da a perda volátil acumulada, como:

$$Q_{loss} = m_0 \sqrt{\frac{4 D_s t}{\pi}} \quad (4-13)$$

onde m_0 é a concentração total inicial do constituinte volátil, e o parâmetro D_s é o coeficiente de difusão efetiva do solo que pode ser estimado, usando a extensão do modelo apresentado por Millington (1959):

$$D_s = \frac{1}{n^2 B_w} (\theta_w^{1/3} D_w + \theta_a^{1/3} K_H D_a + \theta_o^{1/3} K_o D_o) \quad (4-14)$$

Na Equação 4.14, D_w , D_a , e D_o são os coeficientes de difusão molecular da fase total para água, ar, e óleo. Tipicamente, D_a é quatro vezes maior do que D_w ou D_o , o que sugere ser a fase vapor a maior contribuinte para a difusão do solo, exceto para solos muito molhados, onde θ_a é pequeno.

A propriedade de volatilização da gasolina líquida depende das pressões de vapor de seus constituintes. Quanto maior a pressão de vapor, maior será a volatilização. A pressão total de vapor da gasolina pode ser dada pela soma das pressões parciais dos constituintes individuais.

4.2.4. Imobilização

Componentes químicos podem ser imobilizados dentro da zona da fonte devido a pelo menos dois tipos diferentes de mecanismos. Primeiro, constituintes individuais podem ser imobilizados devido a sua natureza química, principalmente os metais pesados. Há outro tipo de imobilização, a qual é especialmente importante para sítios contaminados por NAPL. A fase imiscível de hidrocarbonetos é livre para migrar sobre força da gravidade ou outro gradiente de energia induzido enquanto sua saturação é suficientemente alta. Em baixas saturações, a tensão superficial causa uma fase imobilizada de hidrocarbonetos, com constituintes individuais não imobilizados, que poderão ser levados desta fase, quando em contato com um solvente (água, por exemplo) constituindo, desta maneira, um reservatório de contaminantes.

No estudo do destino e transporte de NAPL, é necessário estimar sua saturação residual, abaixo e acima do nível de água. Experiências de campo, mostram que saturações residuais de típicos hidrocarbonetos variam de 0.10 a 0.20 na zona vadosa, e de 0.15 a 0.50 na zona saturada. McKee *et al.* (1972) mediram a saturação residual de gasolina na zona não saturada em 7.7% após o decaimento do nível da superfície da água e escoamento da coluna por 21 dias. Thornton (1980) observou a saturação residual de gasolina de 23-29% após lavagem com água. A saturação residual de gasolina em areia não saturada, tem sido observada numa variação de 12%.

4.2.5. Degradação

A degradação se refere a perda local de constituintes químicos no subsolo. Isto pode ser devido a transformações abióticas, tais como hidrólise, ou de origem biótica. A biodegradação é um importante processo ambiental, que causa a quebra de componentes químicos no solo. As transformações químicas são causadas por atividades de microorganismos que estão naturalmente presentes no solo. Os produtos da degradação podem ser mais ou menos tóxicos que os componentes originais.

A taxa de biodegradação é uma função complexa determinada pelo número e tipo de microorganismos presentes, a toxicidade do seu componente de origem, da quantidade de água e temperatura do solo, da presença de elétrons e do potencial de redução, do pH do solo, da

presença de outros nutrientes para o metabolismo de microorganismos, da solubilidade química dos componentes químicos, e possivelmente de outros fatores.

Na maioria dos casos a degradação pode ser descrita por uma reação de primeira ordem, na qual a taxa de perda química é proporcional a concentração dos constituintes químicos:

$$\frac{dm}{dt} = -\lambda m \quad (4-15)$$

Na equação acima, $\lambda [T^{-1}]$ é a taxa constante de primeira ordem, a qual é relacionada a meia-vida, $T_{1/2}$, por:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0.693}{\lambda} \quad (4-16)$$

O processo mais importante de degradação é por oxidação química e biológica. Muitas espécies de bactérias ocorrem naturalmente nas áreas de saturação e não saturação e, sob condições favoráveis, são capazes de degradar todos os componentes de um derramamento de hidrocarbonetos.

As bactérias se desenvolvem em solos úmidos, onde a saturação de água é maior que a saturação de água residual, e necessitam de oxigênio. O oxigênio (O_2) tem baixa solubilidade na água (10^{-5}) e portanto, a menos que o subsolo seja bem aerado, o suprimento de O_2 será rapidamente esgotado, o que limitará a degradação do poluente.

4.2.6. Lixiviação

Contaminações químicas podem ser carregadas da zona de fonte para a superfície da água através da "lavagem" pela água de chuva infiltrada, e diretamente com a fase não aquosa, libertada em taxas suficientes para ser móvel. É de grande dificuldade estimar a taxa

de infiltração da água, pois parte desta água, que cai na superfície do solo, escoar e não é infiltrada. A maioria da água que infiltra no solo, retorna para a atmosfera devido a evaporação ou transpiração das plantas. Somente uma pequena parte se torna fonte de recarga para a água subterrânea.

A aproximação usual dos modelos de transporte é assumir condições de estado permanente para a taxa de infiltração da água. Para estimar a taxa de infiltração pode ser aplicado um modelo de balanço de água no solo, que fornecerá uma média da taxa de infiltração anual, que poderá ser usada para determinar a quantidade de água e a velocidade do fluxo. Modelos paramétricos são também usados para determinações dos parâmetros de retenção de água no solo e permeabilidade relativa. Os modelos mais comumente usados na determinação destes parâmetros são de Brooks e Corey e Van Genuchten. Usando o modelo de Brooks e Corey, a quantidade média de água pode ser estimada por:

$$\theta_w = \theta_{wr} + (n - \theta_{wr}) \left(\frac{q_w}{K_{ws}} \right)^{\lambda_p / (3\lambda_p + 2)} \quad (4-17)$$

onde q_w é a taxa de infiltração de água, θ_{wr} quantidade de água residual, K_{ws} condutividade hidráulica vertical do solo para a água, e λ_p é o índice de distribuição do tamanho de poros. Sendo a infiltração uniforme através do perfil do solo, a velocidade do fluxo poderá ser estimada por:

$$v_w = \frac{q_w}{\theta_w} = \frac{q_w}{\theta_{wr} + (n - \theta_{wr}) \left(\frac{q_w}{K_{ws}} \right)^{\lambda_p / (3\lambda_p + 2)}} \quad (4-18)$$

Recentemente, tornou-se reconhecido que os efeitos de fluxo preferencial são muito significantes na determinação do tempo de "residência" para solutos na zona vadosa. Para camadas de solo homogêneas, experiências e teorias tem mostrado que quando o fluxo provem de camadas de baixa permeabilidade para outras de alta permeabilidade, ocorrerão canais de fluxo preferenciais, através da camada de alta permeabilidade. Se a descarga total é

canalizada através de uma área menor, a velocidade correspondente será maior e o tempo de viagem menor.

Os hidrocarbonetos em fase dissolvida resultam do contato entre a água da sub-superfície e hidrocarbonetos em fase líquida e um pouco dos hidrocarbonetos em fase de vapor. A quantidade de hidrocarbonetos presente na fase dissolvida depende do grau de interação entre a água e as fases dos hidrocarbonetos e os coeficientes de solubilidade de constituintes específicos.

Os constituintes da gasolina em fase líquida que prontamente se dissolvem em água incluem os oxigenados (etanol e metanol), fenóis e hidrocarbonetos aromáticos simples (benzeno, tolueno e xileno) que apresentam coeficientes de solubilidade altos.

4.2.7. Difusão

Comentário: Freeze e Cherry - 1979

Difusão na solução, é um processo de acordo com o qual, constituintes iônicos ou moleculares movem-se sob a influência de sua atividade cinética, na direção do seu gradiente de concentração. A difusão ocorre na ausência de qualquer movimento hidráulico da solução. Se a solução está fluindo, a difusão é um mecanismo, junto com a dispersão mecânica, que causa a mistura de constituintes iônicos ou moleculares. A difusão cessa quando o gradiente de concentração se torna não existente.

A massa de difusão de uma substância, passando através de uma dada seção transversal por unidade de tempo é proporcional ao gradiente de concentração. Isto é conhecido como a primeira Lei de Fick, sendo expresso como

$$F = -D \frac{dC}{dx} \quad (4-19)$$

onde F é o fluxo de massa, ou seja, é a massa do soluto por unidade de área por unidade de tempo $[M/L^2T]$; D é o coeficiente de difusão $[L^2/T]$; C é a concentração de soluto $[M/L^3]$; e dC/dx é o gradiente de concentração, o qual é negativo na direção da difusão. O coeficiente

de difusão para eletrólitos em solução aquosa é muito conhecido. A maioria dos íons na água subterrânea (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-}) tem coeficiente de difusão na faixa de 1×10^{-9} a $2 \times 10^{-9} m^2 / s$ a $25^\circ C$ (Robinson e Stokes, 1965). Os coeficientes são dependentes da temperatura, por exemplo, a $5^\circ C$ eles são 50% menores.

No meio poroso, o coeficiente de difusão aparente para estes íons são muito menores do que na água, devido ao longo caminho de difusão causado pela presença de partículas e adsorção no solo. O coeficiente de difusão aparente no meio poroso D^* é representado pela relação

$$D^* = \omega D \quad (4-20)$$

onde ω , menor do que um, é o coeficiente empírico que leva em consideração o efeito da fase sólida do meio poroso na difusão, tendo valores entre 0.5 e 0.01, comumente observados em laboratórios.

Pode-se analisar a importância do processo de transporte por difusão, quando comparado a advecção, pela raiz quadrada do tempo, ou seja, para uma determinada distância x temos $x \approx (D.t)^{1/2}$ num tempo t . No mesmo tempo, um soluto se move uma distância $(q_0/\phi)t$ por advecção, onde q_0/ϕ é a velocidade de fluxo. Essas distâncias são iguais quando:

$$t = \frac{D\phi^2}{q_0^2} \quad (4-21)$$

Velocidades típicas de fluxo de água são da ordem de $10^{-5} m^2 s^{-1}$. O coeficiente de difusão na água para a maioria dos componentes da gasolina é por volta de $10^{-9} m^2 s^{-1}$. Com esses valores temos um tempo de 10 segundos com a correspondente distância de 0.1mm. Para fluxos de água com mais de centenas de metros, levando meses e até anos, a difusão molecular é insignificante em comparação a convecção (Blunt, Hornbrook, 1993).

4.2.8. Advecção, dispersão e degradação

Advecção ou convecção se refere a taxa média de avanço de um soluto no aquífero e dispersão se refere ao desvio sobre o meio. A velocidade de advecção é proporcional a condutividade hidráulica e ao gradiente hidráulico, e inversamente proporcional a porosidade. A dispersão inclui os processos de difusão molecular e dispersão mecânica, sendo o último associado com o movimento não uniforme do soluto, causado pelo fluxo através da estrutura complicada do meio. Para a maioria dos problemas de contaminação de aquíferos rasos, a difusão molecular é uma parte insignificante. No campo, a dispersão é usada para explicar os efeitos de heterogeneidade dos aquíferos no transporte, visto que as propriedades do meio interferem no caminho dos poluentes. Em geral, os modelos reconhecem apenas uma velocidade média de advecção e consideram alguns desvios com o termo de dispersão. Quanto maior for a escala do problema estudado maior será a variação da heterogeneidade experimentada pelo soluto e maior a magnitude aparente do coeficiente de dispersão.

O processo de degradação é menos rápido na zona de saturação do que próximo a superfície do solo. O transporte de água-subterrânea é muito lento, portanto mesmo uma pequena degradação pode resultar uma significativa redução na concentração de soluto antes que o constituinte de interesse alcance o ponto de exposição.

Advecção

Advecção ou convecção é o processo pelo qual a água subterrânea em movimento carrega com ela solutos dissolvidos. A taxa de água subterrânea fluindo pode ser determinada pela Lei de Darcy para o fluxo multifásico, expressa por

$$v^{\alpha} = \frac{-kk_{r\alpha}}{\mu_{\alpha}S_{\alpha}} (\nabla P^{\alpha} - \rho^{\alpha} g \nabla z) \quad (4- 21)$$

k é o tensor de permeabilidade intrínseca (uma função da matriz do solo [L^2])

$k_{r\alpha}$ é a permeabilidade relativa da matriz para a fase α ($0 \leq k_{r\alpha} \leq 1$)

μ_α é a viscosidade dinâmica da fase α [FT / L^2]

g é a aceleração devido a gravidade [L / T^2]

z é a coordenada vertical (positivo para cima)

ρ^α média de volume intrínseco da densidade mássica da fase α (M / L^3)

ε fração de vazios (L^0)

s_α saturação da fase α $\left(\frac{\varepsilon_\alpha}{\varepsilon} \right)$

P^α pressão do fluido na fase α (F/L^2)

Dispersão

Dispersão é o processo de diluição e redução de concentração do soluto quando o mesmo é carregado por advecção através do meio poroso. Este processo de mistura é denominado dispersão mecânica, sendo o produto entre a velocidade média linear, v_x , e o fator de dispersividade dinâmica α_L .

O processo de difusão molecular e dispersividade mecânica não podem ser separados no escoamento da água subterrânea, sendo assim, defini-se o coeficiente de dispersão hidrodinâmica que leva em consideração os dois mecanismos de mistura. Num escoamento unidimensional, o coeficiente de dispersão hidrodinâmica é dado por:

$$D_L = \alpha_L v_x + D \quad (4-22)$$

onde D_L é o coeficiente longitudinal de dispersão hidrodinâmica, α_L é o fator de dispersividade dinâmica, v_x é a velocidade linear média de água subterrânea, e, D é o coeficiente de difusão molecular.

A convecção é o processo dominante no mecanismo de transporte no fluxo da água subterrânea (Blunt e Hornbrook, 1993). Os aquíferos são geralmente heterogêneos, fazendo com que a variação na sua permeabilidade lidere as grandes incertezas na previsão de seu comportamento e transporte de poluentes. Em pequena escala, o fluxo de água evita os poros “obstruídos”. Se esta região estiver fechada por um gânglio de óleo, hidrocarbonetos dissolvidos devem difundir dentro de regiões de fluxo rápido de espaço poroso, antes que estes possam ser varridos por convecção. Para poros “obstruídos”, de extensões, l , de ordem maiores que 0.1mm, o tempo de difusão (L^2/D) é pequeno, mas pode ser significativo para grandes áreas não fluentes. Até mesmo insignificantes variações na velocidade do fluxo para diferentes caminhos através do meio poroso, conduz a uma dispersão de poluentes que é controlada pela difusão molecular e, em pequena escala, pela heterogeneidade da estrutura dos poros.

Variações na permeabilidade causam uma perturbação no movimento da pluma de contaminação que poderá se romper ou ser diluída no contato com correntes de água limpa. Todos esses processos são chamados geralmente de dispersivos.

A importância da dispersão em um sistema de aquíferos pode ser aproximadamente avaliada pelo número adimensional de Peclet. A dispersão pode ser desprezada se $P_e > 1000$, e, caso $P_e < 5$ o regime de escoamento se aproxima de uma mistura completa.

$$P_e = \frac{vL}{D} \quad (4-23)$$

onde L é o tamanho do sistema, v é a velocidade de fluxo e D é coeficiente de difusão molecular. Na maioria dos fluxos no meio poroso $P_e \gg 1$, o que significa que estes efeitos dispersivos são pequenos e a dispersão aparente é proporcional a taxa de fluxo.

Considerando-se os mesmos valores para a velocidade de fluxo ($10^{-5} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$) e coeficiente de difusão molecular na água para a maioria dos componentes da gasolina ($10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$), temos que para um reservatório de 650 metros (caso estudado) o número de

Peclet é muito maior do que 1, o que tornaria desprezível os efeitos da dispersão para esse caso.

Muitas vezes, o efeito da dispersão é modelado por um coeficiente $D_t = D + D_{dis}$, onde D é a difusão molecular e D_{dis} é o coeficiente de dispersão. Temos

$$D_{ij}^{dis} = \frac{\alpha^L}{\phi} |q| \delta_{ij} + \frac{\alpha^L - \alpha^T}{\phi |q|} q_i q_j \quad (4-24)$$

onde α^L e α^T são as dispersividades longitudinal e transversal, respectivamente; δ_{ij} a matriz identidade; q , q_i e q_j são taxas de fluxo (volume de fluxo passando através de uma unidade de área por unidade de tempo). O coeficiente de dispersão é proporcional a taxa de fluxo q .

Este é um procedimento aceitável para modelar os efeitos das perturbações em pequena escala, porém em larga escala, a dispersão é um processo convectivo e pode não ser modelado por um coeficiente de difusão modificado.

A equação unidimensional para a dispersão hidrodinâmica, é dada por

$$D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (4-25)$$

onde, t é o tempo desde que a invasão do soluto começou.

4.2.9. Dissolução

Ao longo do seu movimento no meio poroso, parte dos hidrocarbonetos fica retida nos poros, entre os grãos de solo. Esta parte do contaminante retida, apesar de imóvel, se dissolve lentamente e em pequenas quantidades na água que está fluindo ao seu redor.

Sendo baixo o limite de solubilidade para a maioria dos hidrocarbonetos, a sua concentração máxima será alcançada devido o fluxo de água através da zona contaminada. Para uma área unitária, a massa de espécies dissolvidas fluindo por unidade de tempo é igual

a taxa de dissolução. Para uma mistura de diferentes hidrocarbonetos, os constituintes mais solúveis dissolvem primeiro, deixando os outros constituintes para trás.

Os hidrocarbonetos dissolvem lentamente, e a sua concentração no fluxo de água depende do limite de solubilidade do contaminante. Se não houver equilíbrio local próximo ao hidrocarboneto retido nos poros, a dissolução deverá ser mais demorada.

4.2.10. Migração de NAPL

A Figura (4-3a) abaixo mostra a configuração de uma “bolha” de NAPL retido dentro do poro num meio saturado de água. Devido a seletiva molhabilidade do solo e tensão interfacial entre NAPL e água, a interface água-NAPL é curvada. Esta curvatura de superfície resulta numa pressão diferencial através da interface P_o-P_w , onde P é a pressão e o subscrito se refere a NAPL (orgânica) ou a fase água. Esta diferença de pressão é chamada pressão capilar $P_{c,i}$ e é vinda da equação de Laplace, a qual é simplificada para superfícies hemisféricas, como

$$P_{c,i} = \frac{2\sigma_{ow}}{r_{p,i}} \cos \beta_{wr} \quad (4-26)$$

onde σ_{ow} é a tensão interfacial da NAPL-água, $r_{p,i}$ é o raio do poro contendo a interface i , e β_{wr} é o ângulo de contato água-sólido na presença de NAPL.

Desde que o sólido é assumido ser molhante pela água e ter um filme de água na superfície, $\beta_{wr}=0$ é uma suposição razoável. O ângulo de contato zero, implica uma equivalência entre a dimensão do poro e o raio local de curvatura. Quando a bolha retida, mostrada na Figura 4.3.(a), não é sujeita a outras forças além das forças interfaciais, os fluídos estão em equilíbrio estático, as pressões capilares através de todas as interfaces são iguais, e o raio de curvatura deve ser idêntico $r_1 = r_2 = r_3 = r_4$.

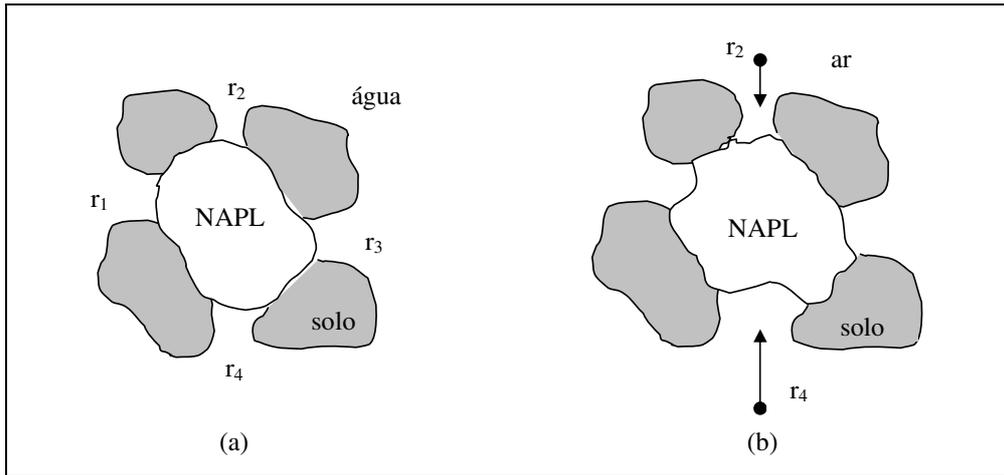


Figura 4.3 Representação bidimensional de uma bolha de NAPL retida, (a) meio poroso saturado com água e (b) meio poroso saturado com ar (Hunt, Sitar e Udell, 1988)

Para um sistema água-NAPL-ar, as forças capilares dependem da molhabilidade relativa. Para um filme de água plano sobre a superfície mineral, a equação de Young (Dullien, 1979), aparece como

$$\sigma_{ow} = \sigma_{aw} + \sigma_{oa} \cos \beta_{aw} \quad (4-27)$$

onde σ_{aw} é a tensão interfacial ar-água, σ_{oa} é a tensão interfacial NAPL-ar e β_{aw} é o ângulo de contato medido na presença de NAPL.

Na zona não saturada com um fino filme de água sobre a superfície do mineral, o filme de água é preferivelmente úmido em NAPL do que no ar. A Figura 4.3(b) ilustra a configuração esperada do NAPL sobre estas condições.

Efeitos gravitacionais podem estimar o tamanho de gânglios estáveis de NAPL, sendo a pressão capilar através da interface NAPL-ar, dada por

$$P_{c,i} = \frac{2\sigma_{oa}}{r_{p,i}} \cos \beta_{aw} \quad (4-28)$$

A previsão do tamanho de gânglios residuais no meio poroso sobre condições saturadas e não saturadas, indica a importância de forças capilares e a dificuldade da mobilização de NAPL retido, bem como a dificuldade de precisão na caracterização do meio poroso.

Os vários fenômenos que regem o transporte dos poluentes no meio poroso dependem das propriedades desses poluentes, bem como das características do meio em questão. Para os casos estudados nesse trabalho, onde os poluentes são hidrocarbonetos, pode-se considerar a advecção como o principal mecanismo de transporte. Os processos como a dispersão hidrodinâmica, bem como difusão molecular foram considerados pouco significantes quando comparados a advecção. Sendo a rocha de aquífero considerada pobre em matéria orgânica (0,1%), podemos descartar a degradação biológica. Os processos de partição multifásica também dependem das características dos poluentes, tendo que ser estudados em cada caso separadamente (componentes com diferentes constantes de adsorção, pressão de vapor, peso molecular e solubilidade em água).

O simulador composicional (GEM), utilizado para este trabalho, considera apenas a advecção no transporte dos poluentes no meio poroso. Sendo esse o principal mecanismo de transporte para os casos estudados nesse trabalho, a utilização desse simulador é adequada.

No capítulo seguinte, será descrita a modelagem de Abriola (1984) para o caso de dois contaminantes diferentes.

Capítulo 5

Desenvolvimento das Equações de Transporte de Poluentes

As equações para a modelagem do transporte de poluentes no meio poroso dependem das características do meio, propriedades do poluente e considerações adotadas na modelagem. Cada caso de contaminação deverá ser analisado para que as suposições adotadas na modelagem sejam as mais próximas possíveis da situação real.

O equacionamento descrito nesse capítulo (Abriola, 1984) é baseado num modelo de contaminação, onde o poluente é composto por duas espécies de contaminantes, sendo um deles não reativo com as outras fases, e, o outro volátil e capaz de cruzar as fronteiras das fases. Os casos simulados no Capítulo 7 desse trabalho, possuem poluentes com comportamentos similares aos utilizados no equacionamento de Abriola (1984), por esse motivo, a modelagem descrita a seguir pode ser empregada para analisar os exemplos de simulação do Capítulo 7. As equações descritas nesse capítulo podem ser encontradas na referência de Abriola (1984).

A seção do meio poroso mostrado na Figura 5.1, contém todos os elementos presentes num meio poroso contaminado, sendo composta por quatro fases diferentes: sólido (solo), água, gás, e contaminante. Há distintas interfaces separando estas fases e cada fase conserva suas próprias características. A separação de fases não exclui a possibilidade de

transferência de massa entre os limites de cada fase ou a possibilidade de cada fase ser formada de um número de componentes.

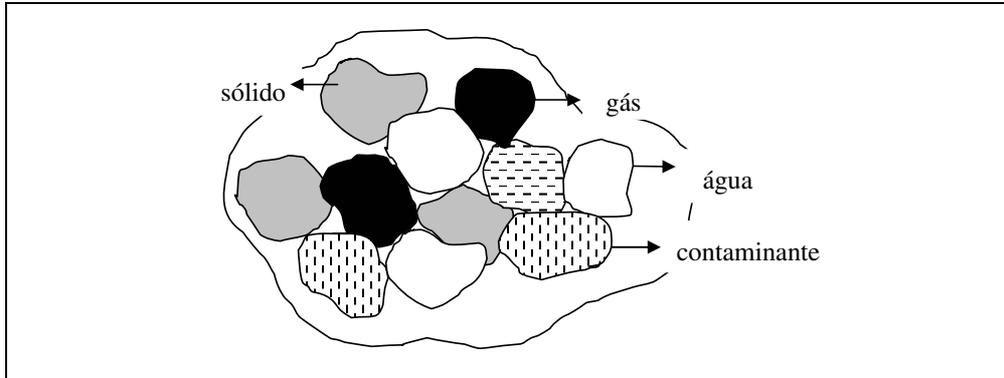


Figura 5. 1 Seção transversal do meio poroso.

É assumido que cada fase deve ser representada como contínua e que dentro de cada fase, teremos a clássica lei de balanço microscópico. Usando a lei de balanço de massa microscópico, a lei do balanço de massa macroscópico deve ser formulada pela aplicação da técnica de volume médio.

A lei do balanço de massa macroscópico para a espécie i na fase α deve ser escrita como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\rho^\alpha \varepsilon_\alpha \omega_i^\alpha) + \nabla (\rho^\alpha \varepsilon_\alpha v^\alpha \omega_i^\alpha) - \nabla J_i^\alpha - \rho^\alpha \varepsilon_\alpha f_i^\alpha = \\ = \rho^\alpha \varepsilon_\alpha [e^\alpha (\rho \omega_i) + I_i^\alpha] \end{aligned} \quad (5-1)$$

onde:

ρ^α média de volume intrínseco da densidade mássica da fase α (M/L^3),

ε_α fração de vazio ocupado pela fase α - saturação - (L^0),

v^α velocidade média da massa da fase α (L/T),

ω_i^α fração mássica da espécie i na fase α -composição - (L^0),

J_i^α vetor de fluxo médio, o qual representa o fluxo não advectivo da espécie i na fase α (M/L^2T),

f_i^α abastecimento externo da espécie i para a fase α -fonte/sumidouro,

$e^\alpha(\rho\omega_i)$ troca de massa da espécie i devido a mudança de fase ($1/T$) e

I_i^α troca de massa da espécie i devido a difusão interfásica ($1/T$)

O primeiro termo da Equação 5.1, descreve a acumulação da espécie i na fase α ; o segundo e terceiro termos representam o fluxo externo da espécie i na fase α via mecanismos convectivos e não convectivos, respectivamente; o quarto termo representa o suprimento da espécie i para a fase α devido a fonte externa e o último termo descreve a transferência da espécie i devido a mudança de fase e difusão interfásica.

A Equação 5.1 está sujeita as seguintes restrições:

1. A soma de todas as espécies de fração mássica sobre a fase α deve ser igual a unidade. Esta restrição vem diretamente da definição de fração mássica:

$$\sum_i \omega_i^\alpha = 1 \quad (5-2)$$

2. O fluxo total de todas as espécies que entram ou saem da fase α é igual a massa ganha ou perdida pela fase:

$$\sum_i [e^\alpha(\rho\omega_i) + I_i^\alpha] = e^\alpha(\rho) \quad (5-3)$$

3. Conservação total de massa no sistema:

$$\sum_{\alpha} e^{\alpha}(\rho) = 0 \quad (5-4)$$

4. A massa de uma única espécie, não reativa, é conservada sobre todo o sistema:

$$\sum_{\alpha} [e^{\alpha}(\rho \omega_i) + I_i^{\alpha}] = 0 \quad (5-5)$$

5. Definição de fração de vazios como volume da fase/volume total:

$$\sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} = 1 \quad (5-6)$$

Somando a equação sobre todas as fases e incorporando a restrição (5-5) temos a equação de conservação da massa para uma determinada espécie i:

$$\sum_{\alpha} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} (\rho^{\alpha} \varepsilon_{\alpha} \omega_i^{\alpha}) + \nabla (\rho^{\alpha} \varepsilon_{\alpha} v^{\alpha} \omega_i^{\alpha}) - \nabla J_i^{\alpha} - \rho^{\alpha} \varepsilon_{\alpha} f_i^{\alpha} \right\} = 0 \quad (5-7)$$

A equação de conservação de massa para todas as espécies presentes no sistema será desenvolvida a partir da Equação 5.7.

A Equação 5.7 pode ser comparada com a equação utilizada pelo simulador composicional de petróleo, mostrada no Capítulo 6

Para este desenvolvimento, a fase do contaminante orgânico (fase o), é constituída de dois tipos de contaminantes, referidos pelos subscritos 1 e 2. Estas duas espécies devem ter distinta formulação química ou devem representar grupos de componentes com propriedades similares. A espécie 1 é assumida não reativa com as outras fases. A espécie 2 será mais volátil, capaz de cruzar as fronteiras das fases. As outras espécies do sistema são: solo (s), ar (a) e água (w). Cada um destes componentes é assumido existir em uma única fase: sólida

(s), gás (g) e água (w), respectivamente. Isto implica que não há troca de massa entre as fases destes componentes. Com estas suposições, a formação e migração do vapor de água não é incluída na análise, nem a adsorção da água sobre partículas de solo. Portanto, cinco diferentes espécies foram identificadas e cinco equações do tipo (5-7) devem ser escritas para a descrição do sistema físico.

5.1. Equacionamento da espécie solo

Considerando a espécie solo, presente somente na fase sólida, a Equação (5-7) pode ser escrita como:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho^s \varepsilon_s \omega_s^s) + \nabla (\rho^s \varepsilon_s v^s \omega_s^s) - \nabla J_s^s - \rho^s \varepsilon_s f_s^s = 0 \quad (5-8)$$

A única troca de massa que deve ocorrer através da interface sólido-fluido é devido a adsorção da espécie orgânica 2 sobre os grãos de solo. Se a massa orgânica adsorvida for muito pequena em comparação com a massa total de solo, esta massa adsorvida poderá ser desprezada na equação do solo. Esta aproximação deverá ser escrita como: $\omega_s^s \approx 1$.

Devido a ausência de produção interna e de movimento não advectivo do componente solo, a equação do balanço macroscópico de massa (5-8) deve ser simplificada como:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho^s \varepsilon_s) + \nabla (\rho^s \varepsilon_s v^s) = 0 \quad (5-9)$$

Manipulando-se algebricamente a equação acima, tem-se:

$$\varepsilon_s \frac{D^s \rho^s}{Dt} + \rho^s \frac{\partial \varepsilon_s}{\partial t} + \rho^s \nabla \varepsilon_s v^s = 0 \quad (5-10)$$

onde $\frac{D^\alpha}{Dt}(f) = \frac{\partial}{\partial t}(f) + v^\alpha \nabla(f)$ é a derivativa substancial.

Embora a matriz solo possa se deformar, os grãos individuais de solo, serão tidos como rígidos ou incompressíveis. Desprezando-se a massa de orgânicos adsorvidos, implica

$\frac{D^s \rho^s}{Dt} = 0$, resultando da Equação (5-10):

$$\frac{\partial \epsilon_s}{\partial t} = -\nabla \epsilon_s v^s \quad (5-11)$$

Temos que ϵ é a fração de vazio total de todas as fases de fluidos (o, w, g). Da restrição (5-6), $\epsilon_s = 1 - \epsilon$ e (5-11) deve ser rescrita como:

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial t} = \nabla(1 - \epsilon)v^s \quad (5-12)$$

Esta equação proporciona uma expressão para a mudança da fração total de vazio com o tempo, e, será incorporada na equação de outras espécies.

Se assumirmos um sistema de isotermas, as deformações na matriz do solo, e conseqüente mudanças na fração de vazio, serão somente causadas por mudanças na tensão intergranular (σ'). Se o movimento lateral da matriz for desprezado, a deformação vertical pode ser equiparada com o volume deformado e poderá ser desenvolvida uma equação para a matriz compressibilidade. O coeficiente de compressibilidade, α , pode ser definido como:

$$\alpha = -\frac{1}{V_T} \frac{dV_T}{d\sigma'} \quad (5-13)$$

onde, V_T é o volume total do meio poroso. Se é assumido que não há mudança na carga sobre o solo, qualquer mudança na tensão intergranular será devido a uma mudança igual e oposta pressão no fluido do poro. Relembrando a suposição de incompressibilidade, ou seja, que o volume dos grãos de solo é fixo, pode-se rescrever (5-13) como:

$$\alpha = -\frac{1}{\varepsilon_s} \frac{d\varepsilon_s}{dP_{ave}} \quad (5-14)$$

onde P_{ave} é a pressão média do fluido do solo (definida mais adiante). Note que α terá um valor não negativo.

No geral, α não será constante e nem função única da tensão aplicada. Seu valor depende do carregamento e da fração de vazio do solo, em adição ao tipo de solo. Para pequenas mudanças na fração de vazio, a curva de tensão-deformação do meio será aproximada por uma linha reta. α será tido como constante ao longo deste período. Será assumido que a matriz do solo se comporta elasticamente, isto é, que nenhuma mudança na razão de vazio é reversível. Para a maioria dos casos reais, as mudanças na razão de vazio devem ser irreversíveis (Bear, 1979). Este fator se torna importante quando são considerados os casos de grande deformação. Para os casos de contaminação, as deformações tendem a ser muito pequenas e a suposição de elasticidade é razoável.

A Equação (5-11) pode ser expandida em termos do coeficiente de compressibilidade, ficando:

$$\frac{\partial \varepsilon_s}{\partial t} = \frac{d\varepsilon_s}{dP_{ave}} \frac{\partial P_{ave}}{\partial t} = -\varepsilon_s \alpha \frac{\partial P_{ave}}{\partial t} \quad (5-15)$$

Esta equação será empregada mais tarde no desenvolvimento da equação dos fluidos.

5.2. Equacionamento da espécie água

Consideremos agora a equação do balanço de massa para a água. No problema de contaminação, o movimento da água como fase distinta é de interesse. A equação de fase, preferivelmente do que a equação de espécies será empregada. A equação de balanço de massa para a fase água, será obtida pela somatória das equações para todas as espécies

presentes nesta fase. A Equação (5-1) para a espécie água é dada como:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho^w \varepsilon_w \omega_w^w) + \nabla(\rho^w \varepsilon_w v^w \omega_w^w) - \nabla J_w^w = 0 \quad (5-16)$$

Não há troca de massa da água com as outras fases nem suprimento externo de água para o sistema. A equação de balanço para a espécie 2 na fase água, deve ser escrito como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho^w \varepsilon_w \omega_2^w) + \nabla(\rho^w \varepsilon_w v^w \omega_2^w) - \nabla J_2^w = \rho^w \varepsilon_w f_2^w + \\ + \rho^w \varepsilon_w [e^w(\rho \omega_2) + I_2^w] \end{aligned} \quad (5-17)$$

Os termos do lado direito da equação acima explicam as trocas da espécie 2 com outras fases e a perda da espécie 2 do sistema devido a adsorção sobre os grãos de solo ou biodegradação.

Somando as equações (5-16) e (5-17), temos a equação de balanço de massa para a fase água:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho^w \varepsilon_w) + \nabla(\rho^w \varepsilon_w v^w) = \rho^w \varepsilon_w f_2^w + \rho^w \varepsilon_w e^w(\rho) \quad (5-18)$$

As restrições (5-2) e (5-3) foram empregadas. Sendo o fluxo não-advectivo da espécie água igual porém com sinal oposto ao fluxo não-advectivo da espécie orgânica 2, quando somados eles se cancelam.

Esta análise é restrita a componentes que são pouco solúveis na água. Sobre estas restrições, qualquer mudança nas propriedades da água (por exemplo, densidade ou viscosidade) devido a presença de componentes orgânicos solúveis ou trocas destes componentes com outras fases, será muito pequeno e portanto desprezado. Sendo assim, os termos do lado direito da Equação (5-18) serão desprezados em comparação com os outros

termos da equação. A equação pode ser rescrita como:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho^w \varepsilon_w) + \nabla \cdot (\rho^w \varepsilon_w v^w) = 0 \quad (5-19)$$

A expansão da Equação (5-19) fica:

$$\rho^w \varepsilon \frac{\partial s_w}{\partial t} + s_w \varepsilon \frac{D^w \rho^w}{Dt} - \rho^w s_w \frac{\partial \varepsilon_s}{\partial t} + \rho^w \nabla s_w (1 - \varepsilon_s)(v^s + v^{ws}) = 0 \quad (5-20)$$

onde:

$v^{ws} = v^w - v^s$ é a velocidade relativa da fase água com respeito a matriz solo, e

$s_w = \varepsilon_w / \varepsilon$ é a saturação da fase água.

Incorporando a Equação (5-11) na (5-20) e adicionando algumas manipulações, temos:

$$\varepsilon \rho^w \frac{D^s s_w}{Dt} + s_w \varepsilon \frac{D^w \rho^w}{Dt} + \rho^w s_w \left(-\frac{1}{\varepsilon_s} \frac{D^s \varepsilon_s}{Dt} \right) + \rho^w \nabla s_w \varepsilon v^{ws} = 0 \quad (5-21)$$

Sob condições isotérmicas, a densidade da fase água será uma função da pressão da água, P^w . A compressibilidade da água, β_w pode ser definida como:

$$\beta_w = \frac{1}{\rho^w} \frac{d\rho^w}{dP^w} \quad (5-22)$$

Para fluidos pouco compressíveis, como a água, β_w deve ser assumido constante sobre a variação da pressão de interesse (Aziz e Settari, 1979). A densidade da água foi assumida independente da composição. A derivativa substancial da densidade da água, pode ser escrita em termos de pressão:

$$\frac{D^w \rho^w}{Dt} = \frac{d\rho^w}{dP^w} \frac{D^w P^w}{Dt} = \rho^w \beta_w \frac{D^w P^w}{Dt} \quad (5-23)$$

A velocidade relativa do fluido para a fase sólida, é o principal interesse nesta análise.

Se a deformação na matriz solo é pequena, as velocidades dos grãos de solo serão extremamente pequenas ($v^s \approx 0$). Esta aproximação simplifica a expressão da derivativa substancial (5-21) na seguinte fórmula:

$$\frac{D^s f}{Dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + v^s \nabla f \approx \frac{\partial f}{\partial t} \quad (5-24)$$

e

$$\frac{D^s f}{Dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + (v^{ws} + v^s) \nabla f \approx \frac{\partial f}{\partial t} v^{ws} \nabla f \quad (5-25)$$

Incorporando (5-22) a (5-25) em (5-21), temos:

$$\varepsilon \frac{\partial s_w}{\partial t} + s_w \beta_w \varepsilon \frac{\partial P^w}{\partial t} + s_w \beta_w \varepsilon v^{ws} \nabla P^w - \frac{s_w}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon_s}{\partial t} + \nabla_{s_w} \varepsilon v^{ws} = 0 \quad (5-26)$$

Historicamente, a velocidade relativa de movimento do fluido para a matriz do solo, tem sido representada por uma simples lei empírica, desenvolvida por Henry Darcy em 1856. Darcy experimentou com fluxo de água vertical, incompressível e permanente, em areias homogêneas e encontrou que a taxa de fluxo era proporcional a área de secção transversal e ao gradiente hidráulico. A constante de proporcionalidade é conhecida como condutividade hidráulica ou permeabilidade do meio, sendo uma função da matriz e das propriedades dos fluidos.

A Lei de Darcy, foi estendida para descrever o fluxo não permanente tridimensional do fluido, onde a condutividade hidráulica escalar é substituída por um tensor. Esta extensão da Lei de Darcy, para tratar do fluxo transiente anisotrópico, é suportada por um número de análises teóricas.

A generalização da equação de Darcy para fluxo multifásico, tem sido muito usada na literatura do petróleo, para o meio poroso.

Todos os experimentos, encontraram a condutividade hidráulica como função da saturação do fluido para os casos de múltiplas fases. A equação de Darcy generalizada é não linear, expressa por um coeficiente de permeabilidade relativa adimensional, o qual é função da saturação do fluido. Os valores da permeabilidade relativa variam entre 0.0 e 1.0. O produto desta permeabilidade relativa com a permeabilidade saturada para a fase, produz a condutividade hidráulica.

A forma generalizada da equação de Darcy para o fluxo multifásico, pode ser escrita como:

$$v^{\alpha} = \frac{-kk_{r\alpha}}{\mu_{\alpha}\varepsilon_{\alpha}}(\nabla P^{\alpha} - \rho^{\alpha}g\nabla z) \quad (5-27)$$

onde:

k é o tensor de permeabilidade intrínseca (uma função da matriz do solo [L^2]);

$k_{r\alpha}$ é a permeabilidade relativa da matriz para a fase α ($0 \leq k_{r\alpha} \leq 1$);

μ_{α} é a viscosidade dinâmica da fase α [FT / L^2];

g é a aceleração devido a gravidade [L / T^2]; e

z é a coordenada vertical (positivo para cima)

A Equação (5-27) será introduzida na Equação (5-26) para expressar a velocidade relativa da água para o solo nos termos de pressão e gradiente de elevação:

$$\varepsilon \frac{\partial s_w}{\partial t} + s_w \beta_w \varepsilon \frac{\partial P^w}{\partial t} - \beta_w \frac{kk_{rw}}{\mu_w} (\nabla P^w - \rho^w g \nabla z) \nabla P^w - \frac{s_w}{\varepsilon_s} \frac{\partial \varepsilon_s}{\partial t} - \nabla \left[\frac{kk_{rw}}{\mu_w} (\nabla P^w - \rho^w g \nabla z) \right] = 0 \quad (5-28)$$

Como β_w tem um valor baixo ($4,531 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 / \text{dina}$ a 20°C), e o gradiente de pressão é geralmente pequeno no fluxo de água subterrânea (Aziz e Settari, 1979), o produto destes termos na Equação (5-28) será desprezado, resultando:

$$\varepsilon \frac{\partial s_w}{\partial t} + s_w \beta_w \varepsilon \frac{\partial P^w}{\partial t} - \frac{s_w}{\varepsilon_s} \frac{\partial \varepsilon_s}{\partial t} - \nabla \left[\frac{kk_{rw}}{\mu_w} (\nabla P^w - \rho^w g \nabla z) \right] = 0 \quad (5-29)$$

A equação acima contém derivadas do tempo na saturação e na pressão. Estas duas variáveis, devem ser relatadas através do conceito de capilaridade. A tensão interfacial entre dois fluidos provoca um aumento na curvatura da fronteira interfacial. O diferencial de pressão através da interface é chamado de pressão capilar. Devido a esse diferencial de pressão, o fluido “molhante”, invade a região do fluido “não-molhante” no meio poroso. Esta invasão é conhecida como embebição. Para o caso da água e do ar, a região invadida é chamada de zona de franja capilar. Pelo contrário, drenagem, é o processo pelo qual o fluido não-molhante desloca o fluido molhante.

A capilaridade é um importante fator na migração do contaminante químico. No caso da poluição com óleo, há amplas evidências para confirmar a afirmação que o movimento lateral de um corpo de óleo toma lugar dentro da franja capilar sendo controlado por forças capilares. A capilaridade é também responsável por um efeito comum nas camadas de solo. Nestes solos, hidrocarbonetos tem um movimento preferencial no espalhamento, se movimentando pelas camadas mais permeáveis (Schwille, 1967). Este fenômeno pode ser explicado pela variação espacial das propriedades capilares numa camada de solo e o potencial de gradiente criado por esta variação. Uma mudança abrupta nas propriedades do solo, pode produzir uma “barreira capilar” para o fluxo.

Podemos então perceber que a relação entre a curvatura da interface e a saturação do fluido é de grande importância na determinação da distribuição dos fluidos imiscíveis no meio poroso.

A curva capilar varia de meio para meio dependendo do fluido, da permeabilidade, da porosidade e tipo de solo.

A saturação da água pode ser assumida como função da pressão capilar:

$$s_w = f(P_{ow}, P_{wg}) \quad (5-30)$$

onde $P_{ow} = P^o - P^w$ e $P_{wg} = P^w - P^g$ são as pressões capilares entre os componentes químicos e a fase água e a água e a fase gás, respectivamente. A derivativa parcial da saturação com respeito ao tempo pode ser expandida como:

$$\frac{\partial s_w}{\partial t} = \frac{\partial s_w}{\partial P_{ow}} \frac{\partial P_{ow}}{\partial t} + \frac{\partial s_w}{\partial P_{wg}} \frac{\partial P_{wg}}{\partial t} \quad (5-31)$$

Definimos P_{ave} como o peso médio da pressão de fluido P_{og} e P_{wg} :

$$P_{ave} = \kappa P_{og} + (1 - \kappa) P_{wg} = \kappa (P_{ow} + P_{wg}) + (1 - \kappa) P_{wg} = \kappa P_{ow} + P_{wg} \quad (5-32)$$

onde κ é o parâmetro de peso.

Incorporando (5-31), (5-15) e (5-32) na equação de balanço de massa da fase água, (5-29), temos:

$$\begin{aligned} \varepsilon \left[\frac{\partial s_w}{\partial P_{ow}} \frac{\partial P_{ow}}{\partial t} + \frac{\partial s_w}{\partial P_{wg}} \frac{\partial P_{wg}}{\partial t} \right] + s_w \beta_w \varepsilon \frac{\partial P^w}{\partial t} + s_w \alpha \frac{\partial}{\partial t} (\kappa P_{ow} + P_{wg}) - \\ \nabla \left[\frac{k k_{rw}}{\mu_w} (\nabla P^w - \rho^w g \nabla z) \right] = 0 \end{aligned} \quad (5-33)$$

Experimentos numéricos mostraram que a solução da equação de balanço de massa é insensível a escolha do parâmetro κ . Isto é devido ao fato da matriz compressibilidade α , é geralmente de pequena magnitude. κ será escolhido como $\kappa = s_o / (s_o + s_w)$, devido ao fato de P_{ave} reduzir a pressão da fase única (água ou orgânica) se somente esta fase é presente. A pressão da fase gás não foi considerada na definição de P_{ave} . A pressão da fase gás será

assumida constante.

5.3. Equação do componente químico inerte (espécie 1)

O desenvolvimento da equação de balanço de massa para a espécie química inerte, começa com a lei de balanço na forma da Equação (5-7). Relembrando que não há nenhuma fonte de suprimento externo da espécie 1 para o sistema e que este componente é presente somente na fase orgânica, a Equação (5-7) se reduz a:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho^o \varepsilon_o \omega_1^o) + \nabla(\rho^o \varepsilon_o v^o \omega_1^o) - \nabla J_1^o = 0 \quad (5-34)$$

Devido a nenhuma imposição ter sido feita para a espécie 2, a qual pode estar presente na fase orgânica, as propriedades da fase orgânica devem depender somente da composição da fase. Por expansão dos termos e incorporação das definições de saturação, velocidade relativa e a Equação (5-12), (5-34) deve ser rescrita como:

$$\begin{aligned} \omega_1^o s_o \varepsilon \frac{D^o \rho^o}{Dt} + \rho^o \varepsilon \frac{D^s s_o \omega_1^o}{Dt} + \omega_1^o s_o \rho^o \left(-\frac{1}{\varepsilon_s} \frac{D \varepsilon_s}{Dt} \right) + \\ + \rho^o \nabla(s_o \varepsilon \omega_1^o v^{os}) - \nabla J_1^o = 0 \end{aligned} \quad (5-35)$$

A velocidade do solo será desprezada e a Lei de Darcy será usada para expressar a velocidade relativa do componente orgânico para o sólido. A equação acima se torna:

$$\begin{aligned} \omega_1^o s_o \varepsilon \frac{\partial^o \rho^o}{\partial t} - \omega_1^o \left[\frac{k k_{ro}}{\mu_o} (\nabla P^o - \rho^o g \nabla z) \nabla \rho^o \right] + \rho^o \varepsilon \frac{\partial s_o \omega_1^o}{\partial t} \\ - \frac{\omega_1^o s_o \rho^o}{\varepsilon_s} \frac{\partial \varepsilon_s}{\partial t} - \rho^o \nabla \left[\frac{\omega_1^o k k_{ro}}{\mu_o} (\nabla P^o - \rho^o g \nabla z) \right] \\ - \nabla J_1^o = 0 \end{aligned} \quad (5-36)$$

Sob condições isotérmicas, a densidade e viscosidade da fase orgânica, será geralmente função da pressão e composição da fase. A restrição (5-2) implica que o conhecimento de ω_1^o irá definir a composição da fase química. A densidade e viscosidade podem ser expressas como:

$$\begin{aligned}\rho^o &= f_1(P^o, \omega_1^o) \\ \mu_o &= f_2(P^o, \omega_1^o)\end{aligned}\quad (5-37)$$

Estendendo o conceito de compressibilidade, temos:

$$\begin{aligned}\beta_o^p &= \frac{1}{\rho^o} \left. \frac{\partial \rho^o}{\partial P^o} \right|_{\omega_1^o} \\ \beta_o^1 &= \frac{1}{\rho^o} \left. \frac{\partial \rho^o}{\partial \omega_1^o} \right|_{P^o}\end{aligned}\quad (5-38)$$

Note que esta compressibilidade não precisa ser constante sobre a variação da pressão e composição de interesse. A derivativa da densidade em relação ao tempo pode ser expandida com o uso das equações acima:

$$\frac{\partial \rho^o}{\partial t} = \frac{\partial \rho^o}{\partial P^o} \frac{\partial P^o}{\partial t} + \frac{\partial \rho^o}{\partial \omega_1^o} \frac{\partial \omega_1^o}{\partial t} = \rho^o \beta_o^p \frac{\partial P^o}{\partial t} + \rho^o \beta_o^1 \frac{\partial \omega_1^o}{\partial t} \quad (5-39)$$

Uma dependência da saturação na pressão capilar será assumida. Esta relação é independente da composição do fluido, a menos para grandes variações. A derivada da saturação em relação ao tempo, pode ser escrita como:

$$\frac{\partial s_o}{\partial t} = \frac{\partial s_o}{\partial P_{ow}} \frac{\partial P_{ow}}{\partial t} + \frac{\partial s_o}{\partial P_{wg}} \frac{\partial P_{wg}}{\partial t} \quad (5-40)$$

As relações (5-39) e (5-40) podem ser incorporadas na Equação (5-36), com a compressibilidade da matriz do solo, α para produzir:

$$\begin{aligned}
 & \rho^o \omega_1^o s_o \varepsilon \left[\beta_o^p \frac{\partial P^o}{\partial t} + \beta_o^1 \frac{\partial \omega_1^o}{\partial t} \right] + \rho^o s_o \varepsilon \frac{\partial \omega_1^o}{\partial t} + \\
 & \rho^o \varepsilon \omega_1^o \left[\frac{\partial s_o}{\partial P_{ow}} \frac{\partial P_{ow}}{\partial t} + \frac{\partial s_o}{\partial P_{wg}} \frac{\partial P_{wg}}{\partial t} \right] \\
 & - \omega_1^o \left[\frac{kk_{ro}}{\mu_o} (\nabla P^o - \rho^o g \nabla z) \right] \left(\rho^o \beta_o^p \nabla P^o + \rho^o \beta_o^1 \nabla \omega_1^o \right) \quad (5-41) \\
 & + s \omega_1^o \rho^o \alpha \frac{\partial}{\partial t} (kP_{ow} + P_{wg}) - \rho^o \nabla \left[\frac{\omega_1^o kk_{ro}}{\mu_o} (\nabla P^o - \rho^o g \nabla z) \right] \\
 & - \nabla J_1^o = 0
 \end{aligned}$$

Para fluidos pouco compressíveis, produtos de compressibilidade e gradiente de pressão serão muito pequenos e alguns termos da equação acima poderão ser desprezados.

O vetor de fluxo não advectivo, pode ser escrito como:

$$J_1^o = \rho^o \varepsilon s_o D^o \nabla \omega_1^o \quad (5-42)$$

onde D^o é tensor macroscópico de segunda ordem, incorporando efeitos dispersivos e difusivos. A forma mais geral do vetor fluxo deve incluir termos para pressão, força, e efeitos térmicos difusivos (Bird et al, 1960). Entretanto, para um sistema isotérmico com espécies não iônicas, os últimos tipos de difusão desapareceram. Em adição o termo de difusão de pressão será desprezado para gradientes de pressão de magnitude presente num sistema de água subterrânea.

Para aproximar a forma funcional do vetor fluxo, uma expansão da série de Taylor, com relação a variável constitutiva independente, deve ser construída sobre um estado de equilíbrio ($J_1^o|_E = 0$). Pelo uso desta expansão e vários argumentos físicos, Shapiro

(1981), desenvolveu uma expressão para o vetor fluxo de um sistema isotrópico. Se forem desprezados os termos de maior ordem no gradiente de fração mássica, e for assumido um sistema isotérmico, temos a expressão:

$$D^o = D^m + D^1 : \underset{\downarrow}{v^{os}} v^{os} \quad (5-43)$$

(produto escalar de dois tensores)

sendo D^m tensor de difusão macroscópico de segunda ordem, incorporando difusão molecular e efeitos de tortuosidade e D^1 é um tensor de dispersão de quarta ordem. Estes coeficientes de tensores são espacialmente dependentes.

5.4. Equação para a espécie ar

Uma equação para o balanço de massa da espécie ar, pode ser desenvolvida da Equação 5.31, de maneira análoga aquela apresentada nas outras seções. O movimento da espécie ar não é de grande interesse, sendo a atenção voltada para o movimento da espécie 2, ligeiramente volátil, dentro da fase gás. É razoável admitir que a pressão da fase gás se conserva na pressão atmosférica, pois a fase gás está em contato com a atmosfera e não esta sujeita a ação de pressão. Desprezando os efeitos gravitacionais, os quais são geralmente pequenos para gases, a velocidade da fase gás em relação aos grãos de solo, pode ser desprezada.

Quando assumimos a pressão da fase gás constante, o número de incógnitas na equação de balanço de massa é reduzido, não havendo a necessidade de uma equação separada para a espécie gás. Teremos somente duas pressões desconhecidas, que serão escolhidas arbitrariamente como pressões capilares, P_{wg} e P_{ow} . As mudanças no volume da matriz solo, serão causadas somente por mudanças nas pressões dos componentes orgânicos ou da fase água.

5.5. Equação para o componente volátil (espécie 2)

O componente 2 poderá se apresentar em qualquer uma das três fases de fluidos,

migrando por convecção e/ou processos difusivos/dispersivos. A espécie deverá também adsorver nos grãos de solo ou sofrer biodegradação. A Equação (5-7) poderá ser reescrita na seguinte forma:

$$\sum_{\alpha=o,v,g} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} (\rho^\alpha \varepsilon_\alpha \omega_2^\alpha) + \nabla (\rho^\alpha \varepsilon_\alpha v^\alpha \omega_2^\alpha) - \nabla J_2^\alpha - \rho^\alpha \varepsilon_\alpha f_2^\alpha \right\} = 0 \quad (5-44)$$

Dois diferentes fenômenos contribuem para o termo fonte na equação acima. Um deles, envolve a quebra biológica do contaminante. A biodegradação é um tema muito complexo no subsolo. Os componentes de petróleo tem uma ampla variação da suscetibilidade ao ataque de microorganismos. Para a degradação biológica, é necessário haver nutrientes e oxigênio, sendo esta, de maior significância para zonas aeradas do meio poroso e mais lenta na zona da água subterrânea.

Para derramamentos de grande quantidades, a degradação na água subterrânea tem sido moderadamente detectada ou não detectada.

Devido as grandes variações nas propriedades do solo, contaminantes e microorganismos, é impossível extrapolar os resultados de um experimento para outros. Experimentos realizados por Kappeler e Wuhrmann (1978), indicaram que a taxa de degradação varia de acordo com os componentes do contaminante.

A importância da biodegradação para a avaliação da extensão da poluição precisa ser questionado, até um maior conhecimento e fatores limitantes deste processo. Este processo não será considerado neste desenvolvimento.

A segunda contribuição para o termo fonte externa, é devido a adsorção da espécie 2 nos grãos de solo. A adsorção de um contaminante diretamente da fase gás, é um processo que não foi muito estudado e será desprezado ($f_2^g \cong 0$). Há evidências experimentais que sugerem que a adsorção dos contaminantes como fase não aquosa não é um fenômeno importante (Schwille, 1967). A fase água, molhante, irá circundar preferencialmente os grãos

de solo, separando qualquer componente orgânico da superfície dos grãos. Então, f_2^o será desprezado.

Muitos experimentos de adsorção tem sido realizados sobre a fração solúvel da água do poluente químico. A adsorção tende a retardar a migração da pluma de contaminação. Dados experimentais, muitas vezes são adequados a equação de Freundlich:

$$S_{ad} = KC^{1/n} \quad (5-45)$$

onde:

S_{ad} é a quantidade de componentes químicos adsorvidos em $\mu\text{g/g}$ de solo

C é a concentração do poluente na fase água em ppm

K é o coeficiente de adsorção

n é um parâmetro constante

O uso desta equação assume equilíbrio local entre soluto adsorvido e não adsorvido.

Assumindo a representação de Freundlich para a adsorção, a fonte externa $\rho^w \varepsilon_w f_2^w$ na Equação (5-44), será substituída pela expressão:

$$-\frac{\partial}{\partial t}(\rho^s \varepsilon_s S') \quad (5-46)$$

onde $S' = K'(C_w^*)^{1/n}$ é a quantidade de soluto adsorvido em g/g de solo. A Equação (5-44), pode ser expandida como:

$$\begin{aligned} & \overbrace{\frac{\partial}{\partial t}(\rho^w \varepsilon_w \omega_2^w) + \nabla(\rho^w \varepsilon_w v^w \omega_2^w) - \nabla J_2^w}^1 + \frac{\partial}{\partial t}(\rho^s \varepsilon_s S') \\ & + \overbrace{\frac{\partial}{\partial t}(\rho^o \varepsilon_o \omega_2^o) + \nabla(\rho^o \varepsilon_o v^o \omega_2^o) - \nabla J_2^o}^2 \end{aligned}$$

$$\overbrace{\left(\frac{\partial}{\partial t} (\rho^g \varepsilon_g \omega_2^g) + \nabla \cdot (\rho^g \varepsilon_g v^g \omega_2^g) - \nabla J_2^g \right)}^3 = 0 \quad (5-47)$$

As expressões 1, 2 e 3, na Equação (5-47), serão consideradas uma de cada vez.

A expressão 1 é para a massa da espécie 2 dissolvida na fase água. Embora esta espécie tenha sido assumida levemente solúvel na água, esta fração de solubilidade é de grande importância no estudo do problema da poluição. A existência de uma zona orgânica dissolvida, ao redor do corpo químico que está se infiltrando no solo, foi estudado por vários autores. A importância do transporte difusivo/dispersivo no movimento do soluto é conhecida. Os termos de fluxo convectivo e não advectivo devem ser conservados em 1.

A expressão 1 deve ser expandida da mesma maneira que (5-35), resultando:

$$\begin{aligned} & \omega_2^w s_w \varepsilon \frac{D^w \rho^w}{Dt} + \rho^w \varepsilon \frac{D^s s_w \omega_2^w}{Dt} + s_w \omega_2^w \rho^w \left(-\frac{1}{\varepsilon_s} \frac{D^s \varepsilon_s}{Dt} \right) + \\ & + \rho^w \nabla \cdot (s_w \varepsilon \omega_2^w v^{ws}) - \nabla J_2^w + \frac{\partial}{\partial t} (\rho^s \varepsilon_s S') \end{aligned} \quad (5-48)$$

Esta expressão pode ser simplificada pela incorporação da Lei de Darcy (5-27) e a definição de compressibilidade da água (5-22):

$$\begin{aligned} & \rho^w \left\{ s_w \varepsilon \frac{\partial \omega_2^w}{\partial t} + \varepsilon \omega_2^w \left[\frac{\partial s_w}{\partial P_{ow}} \frac{\partial P_{ow}}{\partial t} + \frac{\partial s_w}{\partial P_{wg}} \frac{\partial P_{wg}}{\partial t} \right] \right. \\ & + s_w \beta_w \varepsilon \omega_2^w \frac{\partial P^w}{\partial t} - s_w \omega_2^w \frac{1}{\varepsilon_s} \frac{\partial \varepsilon_s}{\partial t} - \nabla \cdot \left[\frac{\omega_2^w k k_{rw}}{\mu_w} (\nabla P^w - \rho^w g \nabla z) \right] \left. \right\} \\ & - \nabla J_2^w + \frac{\partial}{\partial t} (\rho^s \varepsilon_s S') = 0 \end{aligned} \quad (5-49)$$

Note que a velocidade dos grãos de solo foi desprezada, e que os termos de segunda ordem em β_w e ∇P^w também foram desprezados. A dependência da saturação na da pressão capilar, também foi assumida.

A expressão 2 na Equação (5-47), pode ser expandida de maneira análoga a (5-36), resultando:

$$\begin{aligned} & \rho^o \left\{ \omega_2^o s_o \varepsilon \left[\beta_o^p \frac{\partial P^o}{\partial t} + \beta_o^l \frac{\partial \omega_1^o}{\partial t} \right] + s_o \varepsilon \frac{\partial \omega_2^o}{\partial t} + \varepsilon \omega_2^o \left[\frac{\partial s_o}{\partial P_{ow}} \frac{\partial P_{ow}}{\partial t} + \frac{\partial s_o}{\partial P_{wg}} \frac{\partial P_{wg}}{\partial t} \right] \right. \\ & - \omega_2^o \left[\frac{kk_{ro}}{\mu_o} (\nabla P^o - \rho^o g \nabla z) \right] \left(\beta_o^p \nabla P^o + \beta_o^l \nabla \omega_1^o \right) \\ & \left. + s \omega_2^o \frac{1}{\varepsilon_s} \frac{\partial \varepsilon_s}{\partial t} - \nabla \left[\frac{\omega_2^o kk_{ro}}{\mu_o} (\nabla P^o - \rho^o g \nabla z) \right] \right\} - \nabla J_2^o \end{aligned} \quad (5-50)$$

A compressibilidade definida por (5-38) foi utilizada nesta equação.

A expressão 3 representa a fração da espécie 2 presente na fase gás. Trabalhos experimentais com a volatilização de espécies orgânicas de soluções e solos (Dilling, 1977; *et al*, 1979), sugerem que o fluxo de voláteis é controlado por difusão macroscópica. O movimento convectivo da fase gás foi desprezado, resultando de 3:

$$\omega_2^g s_g \varepsilon \frac{\partial \rho^g}{\partial t} + \rho^g \varepsilon \frac{\partial s_g \omega_2^g}{\partial t} - \frac{s_g \rho^g \omega_2^g}{\varepsilon_s} \frac{\partial \varepsilon_s}{\partial t} - \nabla J_2^g \quad (5-51)$$

Sendo o sistema isotérmico e a pressão na fase gás constante, a densidade desta fase é controlada somente por sua composição. A compressibilidade do gás será definida como:

$$\beta_g = \frac{1}{\rho^g} \frac{\partial \rho^g}{\partial \omega_2^g} \Bigg|_{P^g = const.} \quad (5-52)$$

É assumida a dependência da saturação do gás na pressão capilar, tornando a Equação (5-51) como segue:

$$\rho^g \left\{ \omega_2^g s_g \varepsilon \beta_g \frac{\partial \omega_2^g}{\partial t} + \varepsilon s_g \frac{\partial \omega_2^g}{\partial t} + \omega_2^g \varepsilon \left[\frac{\partial s_g}{\partial P_{ow}} \frac{\partial P_{ow}}{\partial t} + \frac{\partial s_g}{\partial P_{wg}} \frac{\partial P_{wg}}{\partial t} \right] - \frac{\omega_2^g s_g}{\varepsilon_s} \frac{\partial \varepsilon_s}{\partial t} \right\} - \nabla J_2^g \quad (5-53)$$

Combinando as equações (5-49), e (5-50), (5-53) temos a equação de balanço de massa para a espécie 2:

$$\begin{aligned} & \rho^w \left\{ s_w \varepsilon \frac{\partial \omega_2^w}{\partial t} + \varepsilon \omega_2^w \left[\frac{\partial s_w}{\partial P_{ow}} \frac{\partial P_{ow}}{\partial t} + \frac{\partial s_w}{\partial P_{wg}} \frac{\partial P_{wg}}{\partial t} \right] \right. \\ & + s_w \beta_w \varepsilon \omega_2^w \frac{\partial P^w}{\partial t} - \nabla \left[\frac{\omega_2^w k k_{rw}}{\mu_w} (\nabla P^w - \rho^w g \nabla z) \right] \left. \right\} \\ & + \rho^o \left\{ s_o \varepsilon \frac{\partial \omega_2^o}{\partial t} + \varepsilon \omega_2^o \left[\frac{\partial s_o}{\partial P_{ow}} \frac{\partial P_{ow}}{\partial t} + \frac{\partial s_o}{\partial P_{wg}} \frac{\partial P_{wg}}{\partial t} \right] \right. \\ & + s_o \varepsilon \omega_2^o \left[\beta_o^p \frac{\partial P^o}{\partial t} + \beta_o^1 \frac{\partial \omega_1^o}{\partial t} \right] - \omega_2^o \left[\frac{k k_{ro}}{\mu_o} (\nabla P^o - \rho^o g \nabla z) \right] \\ & \left. (\beta_o^p \nabla P^o + \beta_o^1 \nabla \omega_1^o) - \nabla \left[\frac{\omega_2^o k k_{ro}}{\mu_o} (\nabla P^o - \rho^o g \nabla z) \right] \right\} \\ & + \rho^g \left\{ s_g \varepsilon (1 + \omega_2^g \beta_g) \frac{\partial \omega_2^g}{\partial t} + \varepsilon \omega_2^g \left[\frac{\partial s_g}{\partial P_{ow}} \frac{\partial P_{ow}}{\partial t} + \frac{\partial s_g}{\partial P_{wg}} \frac{\partial P_{wg}}{\partial t} \right] \right\} \\ & + \alpha (\rho^w s_w \omega_2^w + \rho^o s_o \omega_2^o + \rho^g s_g \omega_2^g) \frac{\partial}{\partial t} (K P_{ow} + P_{wg}) \\ & - \nabla (J_2^w + J_2^o + J_2^g) + \frac{\partial}{\partial t} (\rho^s \varepsilon_s S') = 0 \end{aligned} \quad (5-54)$$

5.6. Partição de massa

As equações de balanço de massa desenvolvidas são representadas por equações diferenciais parciais não lineares, com seis incógnitas: duas pressões capilares e quatro frações mássicas.

Evidências experimentais sugerem que a transferência de hidrocarbonetos solúveis da fase não aquosa orgânica para a fase água pode ser modelada com sucesso por uma aproximação de solubilidade de equilíbrio. Esta aproximação assume que em escala local, a concentração de um componente em uma fase estará em equilíbrio com a sua concentração em outra fase e que a concentração deve ser relacionada com o coeficiente de partição.

O coeficiente de partição (razão da concentração de equilíbrio na água/concentração na fase óleo) nesses modelos, é usado para determinar a distribuição de componentes de hidrocarbonetos entre as fases óleo e gás. Os solutos na fase água são desprezados.

A suposição de equilíbrio local deve ser estendida para descrever a fração mássica de um componente volátil na fase gás, onde a constante da Lei de Henry é tida como o coeficiente de partição entre as fases água e gás. A indústria do óleo usa muito esta aproximação em modelagem composicional de reservatórios de óleo.

As expressões seguintes, relatam a fração mássica da espécie 2 em cada fase:

$$\begin{aligned} K_2^{g^w} &= \frac{\omega_2^g}{\omega_2^w} \\ K_2^{w^o} &= \frac{\omega_2^w}{\omega_2^o} \end{aligned} \quad (5-55)$$

onde $K_2^{g^w}$ e $K_2^{w^o}$ são os coeficientes de partição, que são funções da pressão e composição. Estes coeficientes são determinados empiricamente na literatura da hidrologia. Na literatura de petróleo o tratamento é um pouco mais sofisticado, como será mostrado no próximo capítulo. O uso das equações acima permite a expressão da fração mássica nas fases água e gás como função da fração mássica na fase orgânica não aquosa:

Comentário: (Van der Waarden *et al.*, 1971; Kappeler e Wuhmann, 1978; Fried *et al.*, 1979)

$$\begin{aligned}\omega_2^w &= K_2^{wo} \omega_2^o \\ \omega_2^g &= K_2^{gw} K_2^{wo} \omega_2^o\end{aligned}\tag{5-56}$$

Todo esse desenvolvimento mostrado para um caso específico de contaminação e condições do meio poroso, serve de base para o estudo de outros casos com outras restrições. As suposições adotadas variam de acordo com o meio e com o tipo de poluente, fazendo com que haja uma variedade de equações de transporte, que devem ser estudadas de acordo com a situação.

Com a descrição do equacionamento para o caso da hidrologia, pode-se comparar as equações com a modelagem adotada na área de engenharia de petróleo, o que será feito no capítulo seguinte.

Capítulo 6

Comparação das equações : Hidrologia x Petróleo

As equações apresentadas para a modelagem do transporte de poluentes são similares, na forma, daquelas usadas na indústria do óleo para modelagem composicional de fluxos em reservatórios de petróleo (Peaceman, 1977).

Em modelos de reservatório, contudo, a porção solúvel na água da fase não aquosa é desprezada junto com o fluxo de massa dispersivo/difusivo. A pressão na fase gás não é assumida constante no reservatório, porque o sistema não está em contato direto com a atmosfera e é, muitas vezes, pressurizado.

A Lei de Darcy tem sido usada com muito sucesso na indústria do petróleo (Pinder e Abriola, 1986) para modelar o fluxo multifásico no meio poroso. O sistema físico de interesse aos modeladores de reservatórios de petróleo, difere do sistema de interesse para o hidrologista. Do ponto de vista da contaminação, o hidrologista preocupa-se primeiramente com o sistema onde a fase molhante é a água (*water-wet*) e o fluxo é dominado pela gravidade. A força capilar é uma chave importante nestes sistemas.

O conceito de partição de equilíbrio é um dos quais a indústria do óleo emprega na simulação composicional de reservatórios. A aplicabilidade deste conceito na água subterrânea está sendo explorada. A partição de equilíbrio e sua relação na adsorção de

solutos na matriz do solo tem sido questionada por um grande número de pesquisadores.

Para a obtenção de uma relação entre os modelos de fluxo da indústria do petróleo e da hidrologia, Young (1992) faz uma série de considerações comparando as equações de transporte de NAPL no subsolo com aquelas desenvolvidas nos modelos composicionais de simulação de reservatório de petróleo.

6.1. Simulação do transporte de NAPL no subsolo

A capacidade de simulação do transporte de NAPL no subsolo foi revista recentemente por Abriola, 1989. Esta revisão dividiu os modelos em três categorias:

1. aqueles que assumem uma interface bem marcada entre os fluidos,
2. aqueles que incorporam capilaridade mas não consideram a transferência interfásica e
3. aqueles que consideram a transferência de massa interfásica

Todos estes modelos tem limitações. Os modelos que assumem uma interface bem marcada entre os fluidos podem ser usados para a obtenção de uma idéia aproximada da extensão da contaminação em sistemas idealizados. Estas aproximações são inadequadas para a avaliação de alternativas de remediação de sítios contaminados.

Os modelos que incorporam a capilaridade podem ser usados para o estudo do transporte de NAPL. Estes modelos são como um modelo simples de reservatório de petróleo com duas fases isoladas, líquida orgânica e água. Os modelos de reservatórios são limitados, pois eles desprezam todos os processos químicos e biológicos. Os processos químicos e biológicos que atuam num fluido orgânico são:

1. partição dos contaminantes na fase gás (volatilização) ou na fase água (solubilização),

2. adsorção dos contaminantes na superfície do solo,
3. reações químicas e
4. degradação microbiológica

Os exemplos simulados nesse trabalho se enquadram nesta categoria, pois foram resultados obtidos a partir do simulador composicional (GEM) que não considera os processos químicos e biológicos, a não ser a volatilização, pois o simulador composicional considera a partição do óleo no gás.

Na terceira categoria de modelos, Abriola considera o transporte interfásico. Estes podem ser modelos de fluxo simples ou multifásico. A modelagem de uma fase de fluxo simples é bem desenvolvida na hidrologia. Dos modelos que consideram a transferência interfásica, todos menos um são deste tipo. Estes modelos contam com a adsorção e a interação de uma fase orgânica imóvel com uma fase de fluxo aquoso ou com uma fase de vapor. Com estes modelos, a localização e extensão da fase orgânica imóvel deve ser assumida. Eles não podem prever os eventos que lideram a condição imóvel. Similarmente eles não podem ser usados para estudar a remoção dos poluentes durante uma operação de limpeza.

Dos modelos descritos por Abriola, um considera a transferência interfásica e o fluxo simultâneo de água e a fase líquida orgânica. Este modelo considera três componentes: (1) água, (2) componente orgânico inerte, e (3) componente orgânico com solubilidade limitada na água (descrito no capítulo 5 deste trabalho). Entretanto, adsorção, reações químicas, e degradação microbiológica não foram consideradas. Este trabalho representa o melhor modelo para simulação do fluxo de NAPL e transporte de contaminantes.

Vários trabalhos discutem sobre aspectos físicos e computacionais dos modelos matemáticos para fluxo de NAPL. Os aspectos físicos são:

1. fluxo do volume da fase líquida orgânica,
2. fluxo do volume da fase vapor,

3. dispersão, difusão e efeitos de capilaridade,
4. transferência de massa interfásica,
5. reação química e degradação microbológica,
6. adsorção e
7. permeabilidade relativa e pressão capilar.

Os aspectos computacionais são:

1. número de dimensões espaciais consideradas,
2. checagem do balanço de materiais e outras considerações de precisão,
3. estabilidade numérica dos cálculos,
4. recursos computacionais exigidos e
5. a generalidade dos modelos.

Os modelos apresentados contém algumas deficiências destas listas. Outra área de preocupação é a precisão com a qual as propriedades físicas são conhecidas. A descrição das heterogeneidades é também uma dificuldade.

6.2. Simulação em Reservatórios de Petróleo

A simulação do fluxo multifásico em reservatórios de petróleo se tornou popular por volta de 1965. As primeiras simulações eram restritas aos modelos do tipo *Black-Oil* que consideram três componentes (hidrocarbonetos pesados, hidrocarbonetos leves, e água) e três fases (óleo, gás, e aquosa). Na aproximação *Black-Oil*, os componentes hidrocarbonetos leves podem se particionar entre as fases óleo e gás, os outros componentes podem residir somente numa fase.

Com o desenvolvimento de computadores mais poderosos, cresceu a utilização de modelos composicionais que têm uma maior complexidade no tratamento do comportamento entre as fases. O simulador composicional considera três fases de fluidos. Entretanto o número de componentes (tipicamente 8 a 10) são usados para representar os hidrocarbonetos

com uma equação de estado.

De 1965 até 1980, os programas de simulação de reservatórios foram projetados para um tipo específico de situação, ou seja, os programas de *Black-Oil* eram totalmente diferentes dos composicionais. Desde 1980 a tendência tem sido incorporar um maior grau de funcionalidade dentro de um programa básico de simulação. A maior contribuição para esta tendência foi o desenvolvimento de um algoritmo composicional de solução generalizada.

O algoritmo facilita o projeto de um programa modular e permite um alto grau de flexibilidade dentro de um simulador básico. A idéia básica desta aproximação é a separação dos cálculos de fluxo dos cálculos das propriedades dos fluidos, que contém a maioria dos problemas dependentes das características. A flexibilidade desta nova aproximação permite a modelagem do transporte de contaminantes de NAPL.

6.3. Equações Governantes (Hidrogeologia)

Se os processos físicos, químicos e biológicos, apresentados no Capítulo 4, forem modelados, a equação do balanço de massa macroscópico pode ser:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\rho^\alpha \varepsilon_\alpha \omega_i^\alpha) + \nabla (\rho^\alpha \varepsilon_\alpha v^\alpha \omega_i^\alpha) - \nabla J_i^\alpha - \rho^\alpha \varepsilon_\alpha f_i^\alpha = \\ = \rho^\alpha \varepsilon_\alpha [e^\alpha (\rho \omega_i) + I_i^\alpha] \end{aligned} \quad (6-1)$$

A Equação (6-1), mostrada também no Capítulo 5 (Equação 5-1), assume equilíbrio local para a partição dos componentes entre as fases. O desenvolvimento de um simulador de petróleo, inclui todos os termos da Equação (6-1) exceto: (1) o termo responsável pela adsorção dos componentes na superfície do solo ($\rho^\alpha \varepsilon_\alpha f_i^\alpha$), (2) o termo responsável pela dispersão hidrodinâmica (∇J_i^α), (3) o termo responsável pela transferência da espécie *i* devido a mudança de fase e difusão interfásica (lado direito da Equação 6-1). A adsorção pode ser tratada considerando a superfície do solo como outra fase com velocidade zero. O

termo fonte ($\rho^\alpha \epsilon_\alpha f_i^\alpha$), também pode ser usado para a modelagem da degradação (biótica e/ou abiótica).

Na modelagem de reservatórios de petróleo a adsorção é importante somente nos processos de recuperação química, sendo que a maioria desses processos se mostraram pouco viáveis economicamente. Reações químicas são importantes somente nos métodos de recuperação térmica principalmente em processos que envolvem combustão.

A velocidade na Equação (6-1) é dada pela lei de Darcy estendida para fluxos multifásicos :

$$v^\alpha = \frac{-kk_{r\alpha}}{\mu_\alpha \epsilon s_\alpha} (\nabla P^\alpha - \rho^\alpha g \nabla z) \quad (6-2)$$

Para o fluxo trifásico, correlações são normalmente usadas para descrever a função permeabilidade relativa ($k_{r\alpha}$).

Os termos de difusão e dispersão são normalmente representados por:

$$\begin{aligned} J_1^\alpha &= \rho^\alpha \epsilon s_\alpha D^\alpha \nabla \omega_1^\alpha \\ D^\alpha &= D^m + D^1: v^{os} v^{os} \end{aligned} \quad (6-3)$$

As dispersividades devem ser tratadas como funções de saturação de fase. A dispersão é normalmente incluída em simuladores projetados para estudar o transporte de contaminantes.

As equações restritivas requerem as saturações de fase e as frações de componentes dentro de cada fase para somar a unidade:

$$\sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \varepsilon_{\alpha} = 1, \quad \sum_{i=1}^{N_c} \omega_i^{\alpha} = 1 \quad (6-4)$$

$\alpha=0, \dots, N_{\alpha}$ onde o índice zero tem sido usado para designar a fase sólida imóvel.

As relações de equilíbrio determinam a composição dentro de cada fase:

$$K_i^{\alpha} \omega_i^{\alpha} = \omega_i^{\alpha}, \quad i = 1, \dots, N_c, \quad \alpha = 0, \dots, N_{\alpha} - 1 \quad (6-5)$$

Normalmente, a maioria dos componentes não existem em todas as fases, isto é, muitos $\omega_i^{\alpha} = 0$.

A pressão de fase é relacionada pela função pressão capilar,

$$s_{\alpha} = f(P_{i\alpha}) \quad (6-6)$$

A pressão capilar e a permeabilidade relativa, $k_{r\alpha}$, são funções da saturação de fases, s_{α} .

6.4. Equações Governantes (Petróleo)

Para a formulação no petróleo, do modelo composicional, podemos considerar um caso geral com N componentes químicos, cada um podendo existir em qualquer uma das três fases: gás, óleo e água. Sendo $C_{i\alpha}$ a fração mássica do iésimo componente da fase α , onde α =gás (g), óleo (o) e água (w) (Peaceman, 1977).

A massa total de cada componente deve ser conservada. Sendo a densidade de fluxo de massa para cada fase, $\rho_{\alpha} \vec{v}_{\alpha}$ (em massa por unidade de área por unidade de tempo), então a densidade de fluxo de massa para o iésimo componente, deve ser:

$$C_{ig}\rho_g\bar{v}_g + C_{io}\rho_o\bar{v}_o + C_{iw}\rho_w\bar{v}_w \quad (6-7)$$

A massa do componente i pelo volume total do meio poroso, é:

$$\phi \left(C_{ig}\rho_g\bar{v}_g + C_{io}\rho_o\bar{v}_o + C_{iw}\rho_w\bar{v}_w \right) \quad (6-8)$$

Sendo q_i a taxa de massa de injeção do componente i por unidade de volume e ϕ a porosidade do meio. Podemos escrever para cada componente, a equação de conservação, como:

$$\begin{aligned} -\nabla \left[\alpha \left(C_{ig}\rho_g\bar{v}_g + C_{io}\rho_o\bar{v}_o + C_{iw}\rho_w\bar{v}_w \right) \right] + \alpha q_i = \\ \alpha \frac{\partial}{\partial t} \left[\phi \left(C_{ig}\rho_g S_g + C_{io}\rho_o S_o + C_{iw}\rho_w S_w \right) \right] \end{aligned} \quad (6-9)$$

onde α é o fator geométrico (para usar a mesma equação diferencial para o fluxo, independente do número de dimensões, pode ser usado o fator geométrico).

Substituindo a Lei de Darcy, para sistemas trifásicos, na equação acima, temos:

$$\begin{aligned} -\nabla \left[\frac{\alpha C_{ig}\rho_g K k_{rg}}{\mu_g} (\nabla p_g - \rho_g g \nabla D) + \frac{\alpha C_{io}\rho_o K k_{ro}}{\mu_o} (\nabla p_o - \rho_o g \nabla D) \right. \\ \left. + \frac{\alpha C_{iw}\rho_w K k_{rw}}{\mu_w} (\nabla p_w - \rho_w g \nabla D) \right] + \alpha q_i = \alpha \frac{\partial}{\partial t} \left[\phi \left(C_{ig}\rho_g S_g + C_{io}\rho_o S_o + C_{iw}\rho_w S_w \right) \right] \end{aligned} \quad (6-10)$$

Temos N equações diferenciais e 3N+15 variáveis dependentes, tornando necessárias 3N+15 relações independentes. As equações adicionais para completar a descrição do sistema são: 1.Pressão capilar, 2.Relações de equilíbrio de fase, 3.Restrições de fase e 4.Restrições de Saturação. Portanto o total de equações consiste em

Comentário: conferir

Equação	Número
Conservação	N
Pressão Capilar	N_p-1
Equilíbrio	$N(N_p-1)$
Restrições de fase	N_p
Restrição de Saturação	1
Total	NN_p+2N_p

Para 3 fases e 3 componentes, temos um total de 15 equações

Em adição as equações diferenciais, temos as seguintes relações:

$$S_g + S_o + S_w = 1 \quad (6-11)$$

$$\sum_{i=1}^N C_{ig} = \sum_{i=1}^N C_{io} = \sum_{i=1}^N C_{iw} = 1 \quad (6-12)$$

Densidades e viscosidades são funções da pressão de fase e composições:

$$\rho_g = f_1(p_g, C_{ig}) \quad (6-13- a)$$

$$\rho_o = f_2(p_o, C_{io}) \quad (6-13- b)$$

$$\rho_w = f_3(p_w, C_{iw}) \quad (6-13- c)$$

$$\mu_g = f_4(p_g, C_{ig}) \quad (6-13- d)$$

$$\mu_o = f_5(p_o, C_{io}) \quad (6-13- e)$$

$$\mu_w = f_6(p_w, C_{iw}) \quad (6-13- f)$$

Permeabilidades relativas são funções da saturação:

$$k_{rg} = f_7(S_g, S_o, S_w) \quad (6-14- a)$$

$$k_{ro} = f_8(S_g, S_o, S_w) \quad (6-14- b)$$

$$k_{rw} = f_9(S_g, S_o, S_w) \quad (6-14- c)$$

Há somente duas relações de pressões capilares independentes:

$$p_g - p_o = p_{c_{go}}(S_g, S_o, S_w) \quad (6-15- a)$$

$$p_o - p_w = p_{c_{ow}}(S_g, S_o, S_w) \quad (6-15- b)$$

Para cada par de fases, há uma distribuição constante para cada componente, que será função da pressão, temperatura e composição. Então:

$$\frac{C_{ig}}{C_{io}} = K_{igo}(T, p_g, p_o, C_{ig}, C_{io}) \quad (6-16- a)$$

$$\frac{C_{ig}}{C_{iw}} = K_{igw}(T, p_g, p_w, C_{ig}, C_{iw}) \quad (6-16- b)$$

$$\frac{C_{io}}{C_{iw}} = K_{iow} = \frac{K_{igw}}{K_{iog}} \quad (6-16- c)$$

Estas equações descritas por Peaceman (1977) para o fluxo trifásico composicional, são as mesmas usadas pelo simulador composicional. A equação retirada do Apêndice A, do manual do GEM (simulador composicional utilizado) é:

$$\psi = \Delta T y_{i\alpha} (\Delta p - \gamma_\alpha \Delta D) + q_i - \frac{V}{\Delta t} [\phi (\rho_\alpha S_\alpha y_{i\alpha})] = 0 \quad (6-17)$$

onde T é a transmissibilidade; $y_{i\alpha}$ é a fração molar; p é a pressão; γ_α é a gravidade específica;

D é a profundidade; q_i é o termo fonte; V é o volume; t é o tempo; ϕ é a porosidade; ρ_α é a densidade de fase e S_α é a saturação da fase. O termo da transmissibilidade pode ser descrito como:

$$T_{i,\alpha} = \frac{A\rho_\alpha y_{i\alpha} k k_{r\alpha}}{\mu_\alpha \Delta x} \quad (6-18)$$

onde A é a área [L²]

Fazendo algumas substituições, temos uma equação igual a escrita por Peaceman

(Equação 6-9):

$$\nabla[\rho_\alpha y_{i\alpha} u_\alpha] - q_i = \frac{\partial}{\partial t} [\phi \rho_\alpha y_{i\alpha} S_\alpha] \quad (6-19)$$

onde u_α é a velocidade de Darcy

Na equação do modelo composicional não existem os termos referentes aos processos de difusão/dispersão, adsorção e degradação, fazendo com que o modelo utilizado pela hidrogeologia seja mais completo na descrição do fluxo de água subterrâneo e transporte de poluentes. Comparando as equações 6-1 e 6-19, podemos analisar os termos em comum e chegar a conclusão que nos casos onde esses processos químicos e biológicos não são importantes, o modelo composicional pode ser usado na simulação do transporte de contaminantes no meio poroso.

A dispersão mecânica é causada pelo movimento de advecção e da difusão molecular. A difusão, que é um processo de dispersão, é importante somente a baixas velocidades de fluxo, enquanto que a advecção é importante para altas velocidades de fluxo. A distância percorrida pela difusão molecular varia com a raiz quadrada do tempo (Item 4.2.7), portanto para um tempo muito grande, esse processo se torna insignificante quando comparado ao movimento de advecção.

A taxa de biodegradação é uma função determinada pelo número e tipo de

microorganismos presentes. Um solo com uma pequena quantidade de matéria orgânica, estará menos sujeito a ação de microorganismos. As rochas de aquíferos geralmente possuem uma pequena quantidade de matéria orgânica (0,1%), o que torna os processos de biodegradação e adsorção insignificantes.

As suposições acima são levadas em consideração no desenvolvimento dos exemplos desse trabalho, fazendo com que a utilização de um simulador composicional para os casos de contaminação de água subterrânea seja viável.

Comentário: modificar

De acordo com as características do meio e propriedades dos contaminantes, os termos utilizados na hidrogeologia são de maior ou menor importância. As características importantes na contaminação com hidrocarbonetos foram descritas no Capítulo 3.

Os exemplos de aplicação realizados no capítulo seguinte, tem a finalidade de mostrar o comportamento de alguns diferentes tipos de contaminantes de hidrocarbonetos no meio poroso.

Capítulo 7

Aplicações e Resultados

Neste capítulo são mostrados exemplos de aplicações do simulador composicional em casos de contaminação de aquíferos. São simulados vários casos onde são analisados os resultados do comportamento dos poluentes no meio poroso.

Existem vários tipos de substâncias que podem poluir o meio poroso e aquífero, porém, nas simulações desse trabalho, serão utilizados somente poluentes compostos por hidrocarbonetos. Os hidrocarbonetos utilizados como poluentes nos exemplos de simulação foram escolhidos de acordo com as suas características, através de uma tabela de suas propriedades (Tabela 7.1). Foram escolhidos componentes com diferentes características, para observar o comportamento no meio poroso de vários casos de contaminação.

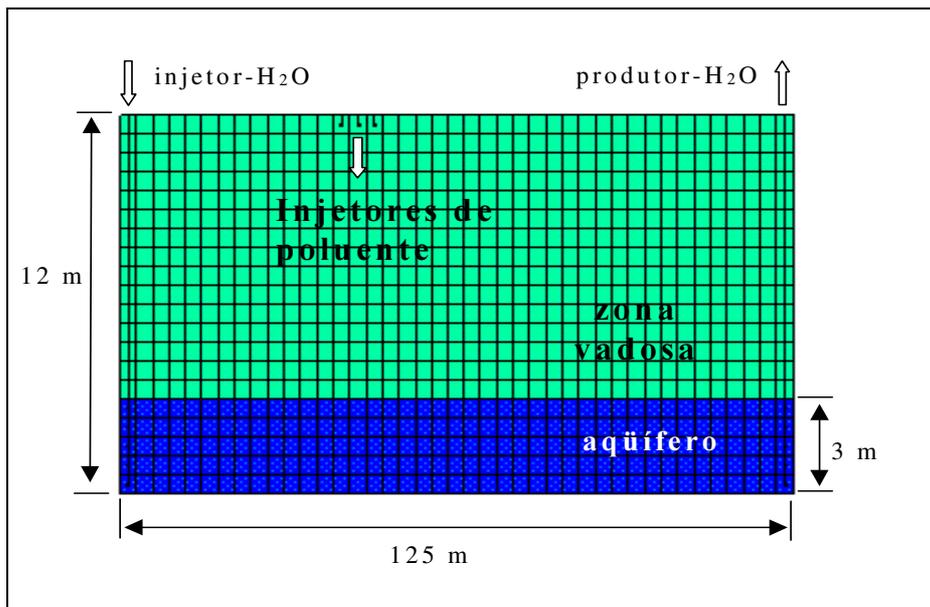
Como caso inicial para o teste do simulador composicional (Caso 1A), é utilizado um modelo semelhante ao simulado por Hinkley (1992), que também utilizou um simulador composicional no transporte de poluente no meio poroso. Hinkley usou a gasolina como poluente, cuja fração molar está descrita no Item 7.1 deste capítulo.

Tabela 7.1 – Propriedades dos componentes utilizados nos exemplos

	C ₅ -	C ₆	C ₁₀	C ₁₄	C+
Perit (kPa)	3375,136	3031,644	2349,119	2025,183	1116,602
Vcrit (m ³ /kmol)	0,311	0,368	0,5694	0,6901	1,3412
Tcrit (°C)	196,45	234,75	364,64	412,6	493,55
MW* (gm/mol)	18,151	86,178	144,83	177,78	582,0

* peso molecular

Para a simulação do fluxo de água no aquífero foram colocados dois poços, um em cada extremo do reservatório (um poço injetor de água do lado esquerdo e um poço produtor de água do lado direito). A injeção de poluentes foi realizada por três poços, com vazão de 0,5663 m³/dia em cada poço, simulando o vazamento de gasolina no meio poroso (Figura 7.1).

**Figura 7.1** – Esquema adotado para a simulação – Caso 1A

Para os casos seguintes, 2A, 3A e 4A, as dimensões do reservatório foram variadas,

bem como o componente injetado, C₅⁻, C₁₀ e C⁺, respectivamente. Os casos iniciados pelo número 2 representarão a injeção do componente C₅⁻, enquanto que os números 3 e 4, representarão a injeção de C₁₀ e C⁺, respectivamente.

Após a simulação desses casos, foram realizadas mudanças nas propriedades do meio poroso, bem como permeabilidade (casos 2B, 3B e 4B) e saturação (casos 2C, 2Ca e 4C). Outro caso abordado foi o tempo de injeção do poluente no meio poroso. Nos casos iniciais o poluente é injetado por um determinado período, após o qual, o poço é fechado. Nos casos 2Ca e 4C, há uma menor quantidade de poluente sendo injetada no meio, porém a injeção é constante até o final da simulação.

Para o estudo de métodos de remediação de sítios contaminados foi colocado um poço de limpeza no local da injeção de poluente, casos 2D, 3D e 4D. Finalmente, para o estudo de casos tridimensionais foi simulado apenas o caso 1E.

A seguir, serão detalhados todos os casos, bem como resultados encontrados para cada simulação.

7.1. Caso 1A – Comparação com o modelo de Hinkley

Nesse caso foi simulado um exemplo para comparação com o modelo de Hinkley. As propriedades para o aquífero, adotadas por Hinkley (1992), são descritas a seguir:

1. Porosidade: 0,30
2. Permeabilidade: 500 mD
3. 2 poços produtores (produzem quando a pressão excede 1,01325E05 Pa)
4. Pressão capilar zero
5. Solubilidade na água desprezível
6. Velocidade de fluxo do aquífero igual a 0,03048 m/dia
7. Vazamento de gasolina de 1,1356 m³/dia por 25 dias
8. Fração molar da gasolina: n-heptano=0,5; n-decano=0,10; iso-octano=0,20;

n-hexadecano=0,10; tolueno=0,10

9. Modelo bidimensional com 20 blocos na direção vertical k (0,6096 metros por bloco) e 21 blocos na direção horizontal i (3,048 metros por bloco).

Algumas propriedades do modelo de Hinkley, tais como dimensão horizontal, composição e quantidade de poluente, foram modificadas. No modelo aqui utilizado, a quantidade de blocos na direção i é maior (41 blocos) para que não haja efeito dos poços injetor e produtor de água no movimento do poluente, que deverá encontrar um fluxo de água permanente no aquífero. A composição do poluente é: $C_5=0,2$; $C_{10}=0,4$ e $C_{14}=0,4$, sendo injetado $1,699\text{m}^3/\text{dia}$ durante 25 dias. As curvas de permeabilidade relativa (Tabela 7.2) estavam descritas no exemplo original e foram utilizadas.

Tabela 7.2 – Curvas de permeabilidade relativa

SGT (k_r líquido - gás)			SWT (k_r água - óleo)		
Sg	Krg	Krog	Sw	Krw	Krow
0.0	0.0	0.80	0.2	0.0	0.8
0.1	0.0	0.5556	0.3	0.0156	0.6125
0.2	0.0123	0.3556	0.4	0.0625	0.450
0.3	0.0494	0.20	0.5	0.1406	0.3125
0.4	0.1111	0.0889	0.6	0.250	0.200
0.5	0.1975	0.0222	0.7	0.3906	0.1125
0.6	0.3086	0.0	0.8	0.5625	0.050
0.7	0.4444	0.0	0.9	0.7656	0.0125
0.8	0.6049	0.0	1.0	1.0	0.0

Comentário: tabela de permeabilidade relativa líquido - gás

Comentário: tabela de permeabilidade relativa água - óleo

O poluente começa a ser injetado 150 dias após o início da simulação, para que haja uma estabilidade de fluxo no aquífero, conseguida pela simulação de poços injetores e produtores, os quais são abertos no início da simulação.

Após o período de 25 dias cessa a injeção de poluente, porém a simulação continua até 1500 dias, tendo com isso um resultado do comportamento do poluente no meio poroso.

A seguir temos as características do aquífero para esse caso:

- malha de $41 \times 1 \times 20$, sendo $DI = DJ = 3,048\text{m}$ e $DK = 0,6096\text{m}$;
- permeabilidade nas direções i e j são iguais a 500mD na zona vadosa e 1000mD na zona saturada (aquífero) e a permeabilidade na direção k é de 500mD ;
- porosidade = $0,30$;
- temperatura do reservatório = 25°C ;
- pressão do reservatório = $2,06835\text{E}05\text{ Pa}$;
- saturação na zona vadosa = $0,008$
- pressão capilar é zero
- curvas de permeabilidade relativa na Tabela 7.1
- raio do poço de $76,2\text{ mm}$
- vazão do poço injetor de água de $3,18\text{E}-03\text{ m}^3/\text{dia}$
- poço produtor de água com vazão constante de $3,18\text{E}-03\text{ m}^3/\text{dia}$

Os resultados da simulação, Figura 7.2, caracterizam o movimento do poluente no meio poroso e no aquífero. Neste caso, foi utilizado um poluente com composição próxima da gasolina. Pode-se agora analisar alguns resultados obtidos observando a Figura 7.2, que mostram o caminho do contaminante ao ser derramado no meio poroso. A legenda mostrada nas figuras é referente a saturação de óleo no reservatório.

Ao analisar os resultados obtidos, e compará-los com os resultados de Hinkley (1992), é observado que o contaminante faz a mesma trajetória pelo meio poroso, deixando um rastro de contaminação na zona vadosa e atingindo o aquífero. Tratando-se de um contaminante menos denso que a água, ele continua seu percurso acompanhando o movimento do fluxo do aquífero. Uma pequena parte do contaminante penetra na superfície do aquífero, podendo ser entendida como uma pequena dissolução de alguns componentes do contaminante na água.

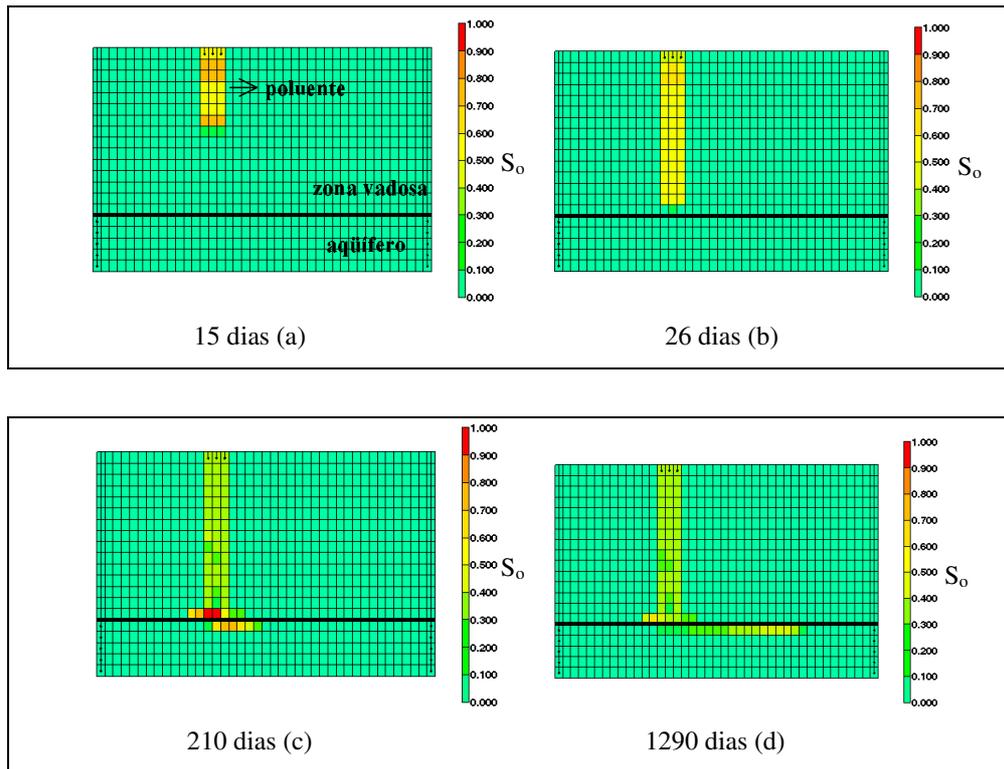


Figura 7.2 – Vazamento de gasolina num aquífero (S_o : saturação de óleo)

Na Figura 7.2 (a) o poluente está sendo injetado e migra pelo meio, em direção ao aquífero. A parte do poluente que fica retida na zona vadosa se torna uma fonte de poluição constante para o aquífero, pois poderá ser removida pela água da chuva infiltrada atingindo a zona saturada, como descrito no capítulo de transporte no meio poroso.

A maior concentração de poluente está na superfície do aquífero. O poluente menos denso forma uma espécie de camada sobre o aquífero, passando a se mover na direção do fluxo da água. Esta fase do contaminante é conhecida como NAPL, ou seja, uma fase líquida não aquosa. Nos últimos dias de simulação, Figura 7.2 (d), o poluente já se deslocou bastante da zona de fonte de poluição e continua deixando um rastro de contaminação, ao longo de todo o seu movimento, retido no meio poroso.

A simulação deste primeiro caso serviu como elemento de comparação ao modelo de

Hinkley, para verificar os resultados encontrados com o simulador GEM. Foram realizados outros casos com variações nos componentes e nas propriedades do meio poroso, com o objetivo de caracterizar o movimento do poluente em diferentes situações.

7.2. Casos 2A, 3A e 4 A – Injeção de contaminantes diferentes

Nos casos seguintes, foram simulados modelos com dimensões diferentes do Caso 1A. Para a mesma malha de $41 \times 1 \times 20$, temos $DI = DJ = 15,24\text{m}$ e $DK = 1,828\text{m}$. De acordo com a Tabela 7.1, temos vários tipos de componentes com diferentes características. Nos casos simulados, a quantidade de poluentes injetada foi $11,325 \text{ m}^3/\text{dia}$, proveniente de apenas um poço injetor de poluentes. Foram utilizados os componentes C_{5-} (Caso 2A), C_{10} (Caso 3A) e C_{+} (Caso 4A) separadamente, ou seja, em cada caso apenas um componente foi injetado.

As outras características do reservatório que se diferenciam do Caso 1A são descritas a seguir:

- vazão do poço injetor de água de $3,18\text{E-}02 \text{ m}^3/\text{dia}$
- poço produtor de água com pressão constante de $1,3789\text{E}05 \text{ Pa}$
- 330 dias para o início da injeção de poluentes
- tempo de injeção de 150 dias

Ao injetar C_{5-} (Figura 7.3), que se trata de um componente leve, o resultado é um tempo de descida mais lento, ou seja, o poluente demora mais para atingir o aquífero, não havendo neste caso, nenhuma dissolução do poluente no aquífero. Quando é injetado o componente C_{10} (Figura 7.4), a quantidade de poluente que atinge o aquífero é maior para o mesmo intervalo de tempo, pois se trata de um poluente mais pesado, porém menos denso que a água, fazendo com que o poluente pare sua migração vertical ao atingir o aquífero. Uma pequena parcela desse poluente se dissolve no aquífero, permanecendo contudo nas camadas superficiais. Ao injetar o componente C_{+} (Figura 7.5), que se trata de um

componente pesado e mais denso que a água, a sua trajetória é mais rápida e só cessa o movimento vertical quando atinge o fundo do aquífero, ou seja, uma camada impermeável.

Nas Figuras 7.3 a 7.5, são apresentados gráficos de saturação de água, gás e óleo, representando o comportamento do reservatório durante a simulação. A região de saturação de gás representa a zona vadosa, região com saturação de 0.008.

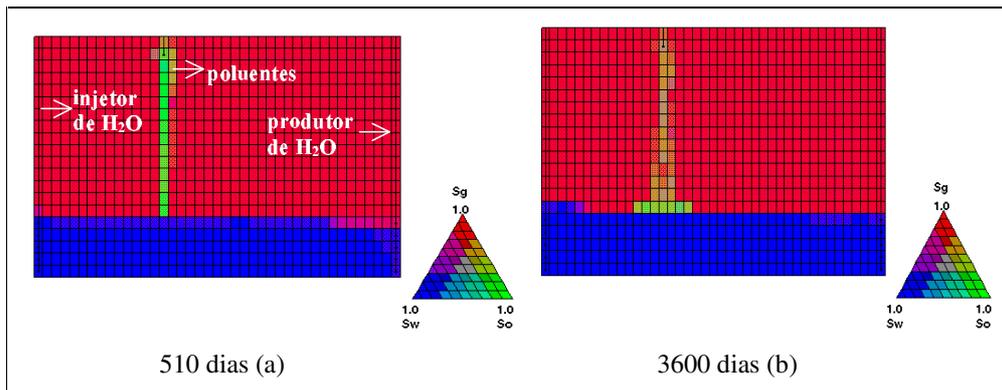


Figura 7.3 – Caso 2A; componente C_5 .

Após esses 510 dias de simulação o poluente continuará seu movimento pelo meio poroso, seguindo na mesma direção do fluxo da água subterrânea, Figuras 7.3 a 7.5 com 3600 dias de simulação. No Caso 2A, o poluente se movimenta na superfície do aquífero, sem contudo penetrar na região saturada. No Caso 3A, o poluente continua seu movimento pela superfície do aquífero, porém uma pequena parcela desse poluente dissolve nas primeiras camadas de saturação do meio poroso, formando uma pluma de contaminação que se moverá lentamente com o fluxo de água.

No Caso 4A, o poluente se movimenta no fundo do aquífero. Nesse caso, existe uma quantidade de poluente que fica retida na superfície, enquanto que o restante se acumula no fundo do reservatório.

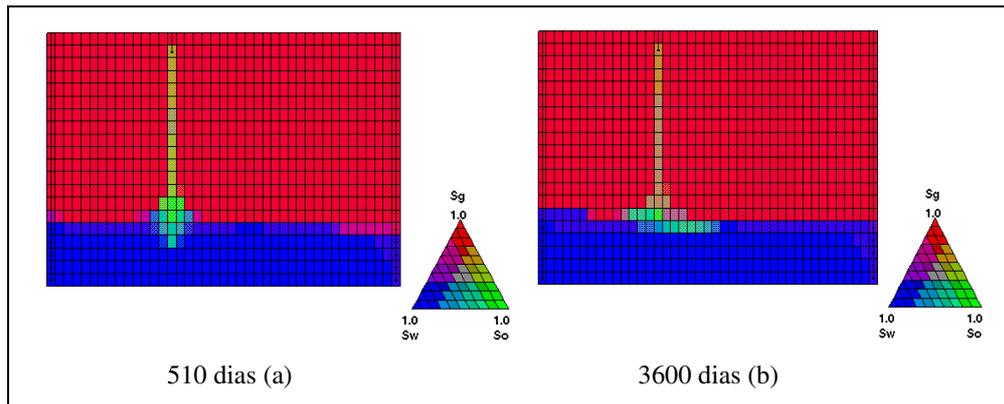


Figura 7.4 – Caso 3A; componente C_{10}

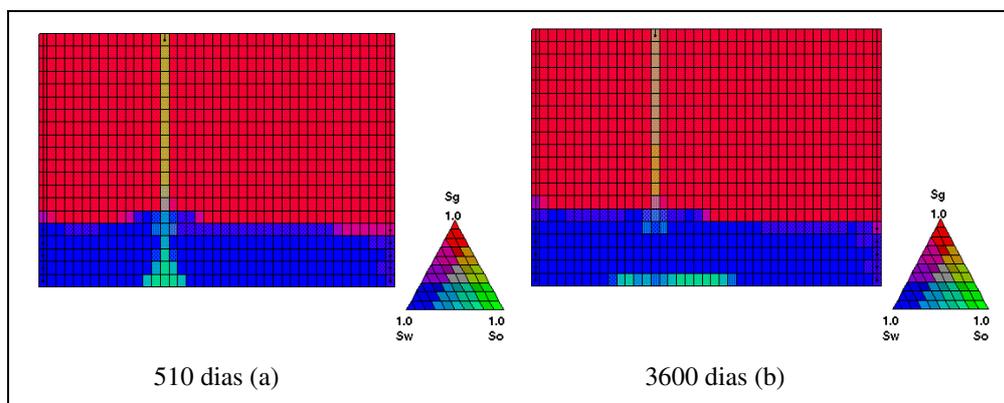


Figura 7.5 – Caso 4A; componente C_+

Esses casos simulados, representam o comportamento de três diferentes tipos de poluentes de hidrocarbonetos, que se comportam diferentemente devido as suas características específicas. Parte do contaminante fica retida na zona vadosa devido a forças capilares, formando uma saturação residual de poluentes que irá depender das características do solo, tais como permeabilidade e porosidade, bem como viscosidade do poluente. Esses fenômenos mostrados através do simulador, realmente acontecem no meio poroso, sendo muitas vezes de difícil mensuração, principalmente quando sujeitos a heterogeneidades do meio poroso.

Para o estudo das heterogeneidades do meio, foram simulados outros casos e

comparados com os casos iniciais.

7.3. Casos 2B, 3B e 4B – Mudança na permeabilidade do meio poroso

Nesses casos, foram colocadas camadas de diferentes permeabilidades no meio poroso (região delimitada na Figura 7.6), para verificar o comportamento dos diferentes componentes ao encontrar obstáculos no seu movimento vertical. A quantidade de poluente injetada foi aumentada (somente nesse caso para melhor visualização dos efeitos da heterogeneidade do meio) para 19,82 m³/dia, com as mesmas condições de injeção dos Casos 2A, 3A e 4A.

Em situações onde o meio é homogêneo o comportamento da migração do contaminante não é difícil de monitorar. Quando ocorre a presença de uma camada de alta permeabilidade, o fluxo de contaminantes se movimentará preferencialmente nessa camada. Por exemplo, uma camada de condutividade 100 vezes maior do que o resto do sistema exercerá uma forte influência no comportamento da migração de contaminantes, caminho do fluxo, bem como na velocidade de distribuição.

Em situações onde encontramos uma camada de baixa permeabilidade, a zona de migração do contaminante se move sobre essa camada, podendo atravessá-la com maior dificuldade. A previsão de comportamento de uma pluma de contaminação se torna muito difícil no caso de meios com pequenas heterogeneidades, pois essas características são de difícil medição.

Comentário: Freeze e Cherry

O caso mais comum, que é ter camadas inteiras ou parte delas com diferentes k , está mostrado na Figura 7.6. As camadas de alta permeabilidade (delimitadas pela linha branca) são de 10000 mD, as camadas de baixa permeabilidade (região de cor mais escura) possuem 1mD e o restante do meio poroso tem 100 mD.

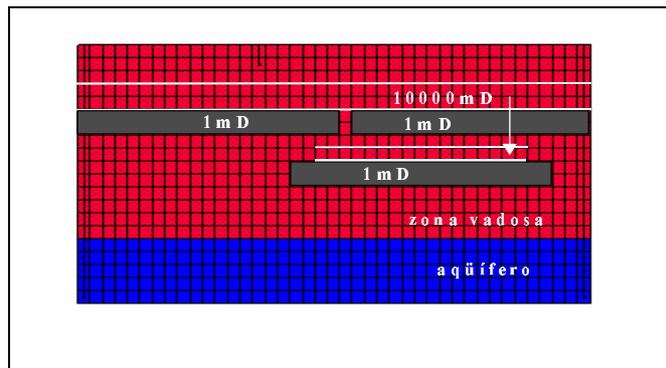


Figura 7.6 – Descrição das heterogeneidades do meio

Na Figura 7.7-a nota-se que o componente C_5 , ao deparar com uma camada de baixa permeabilidade, encontra maior dificuldade para atravessá-la, migrando pela região onde há uma falha nessa camada. Nas regiões de alta permeabilidade, houve um deslocamento maior de poluente, porém, essa região não foi suficiente para cessar o movimento vertical do poluente pelo caminho mais difícil. Nota-se pela Figura 7.7 –b que o poluente atravessa a camada de baixa permeabilidade, ao invés de migrar totalmente pela lateral.

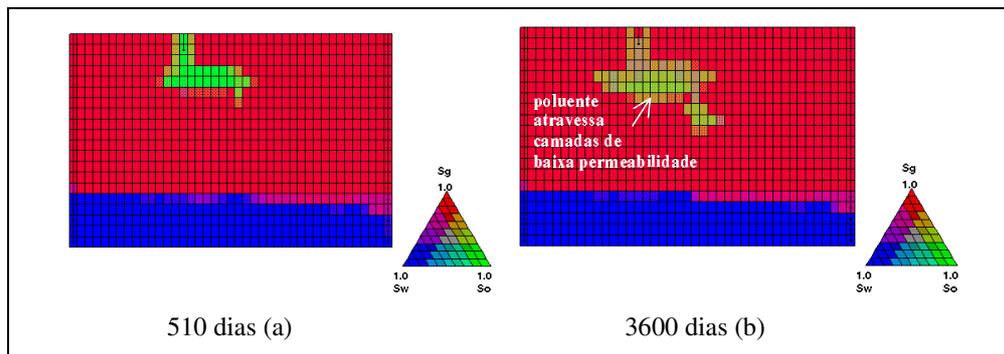


Figura 7.7 – Caso 2B; meio heterogêneo; componente C_5 -

Ao simular o componente C_{10} nessa mesma situação, percebe-se que todo o componente atravessa a camada após um certo período de simulação. A camada de baixa permeabilidade faz com que a descida do contaminante se torne mais lenta e demore mais para atingir o aquífero. O comportamento do contaminante C_{10} pode ser observado nas

Figuras 7.8 (a) e (b).

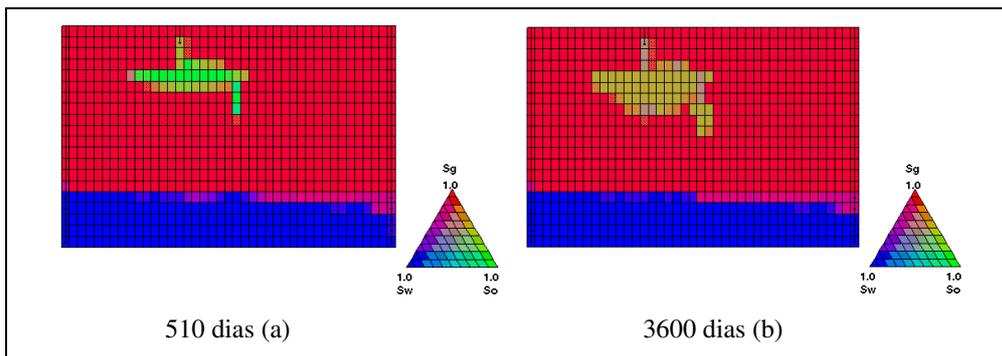


Figura 7.8 – Caso 3B; meio heterogêneo; componente C_{10}

O componente C_+ ao encontrar a camada de baixa permeabilidade tem seu tempo de descida aumentado, porém essa camada de baixa permeabilidade, não impediu que o poluente parasse sua migração vertical em direção ao aquífero (Figura 7.9-b)

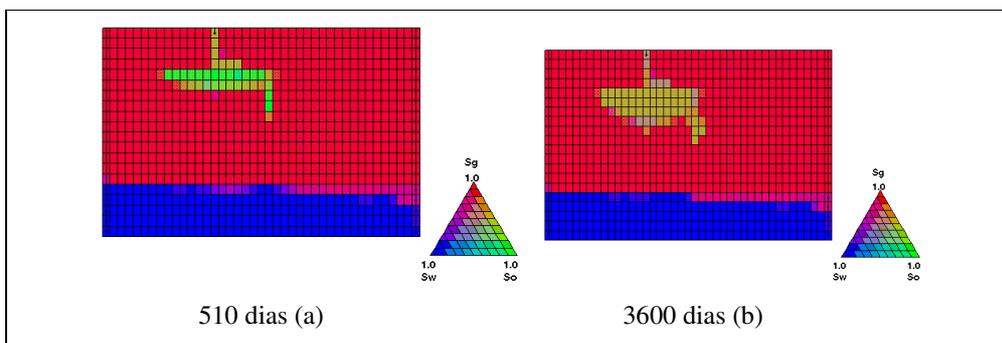


Figura 7.9 – Caso 4B; meio heterogêneo; componente C_+

Esses três casos tem o comportamento muito semelhante, podendo ser percebido através das figuras mostradas acima. Nestas simulações, as características dos poluentes não foram fatores determinantes do seu movimento pelo meio poroso, onde apenas o Caso 2B apresentou um menor avanço do poluente C_{5-} pela camada de baixa permeabilidade.

Comparando o movimento dos poluentes nos Casos 2B, 3B e 4B, com diferentes permeabilidades, aos Casos 2A, 3A e 4A anteriores, nota-se a grande diferença no

comportamento de um mesmo poluente, quando submetido a diferentes condições do meio poroso. Para o estudo do movimento de um contaminante no meio poroso, é indispensável o bom conhecimento das características do solo em questão.

7.4. Casos 2C, 2Ca e 4C – Mudança na saturação do meio poroso

Uma outra propriedade que pode influenciar o comportamento dos poluentes no meio é a variação de saturação no solo. Nos casos aqui apresentados, foi simulada uma injeção de água nos blocos de 11 a 19 (direção i). A injeção foi de $1,589E-02 \text{ m}^3/\text{dia}$ para cada bloco, sendo 9 blocos, temos um total de $1,4301E-01 \text{ m}^3/\text{dia}$ num período de 55 meses, após 13 meses que a injeção de poluentes parou. Uma injeção de água no local poluído, pode causar a dissolução de parte desse poluente na água, sendo carregado até o aquífero.

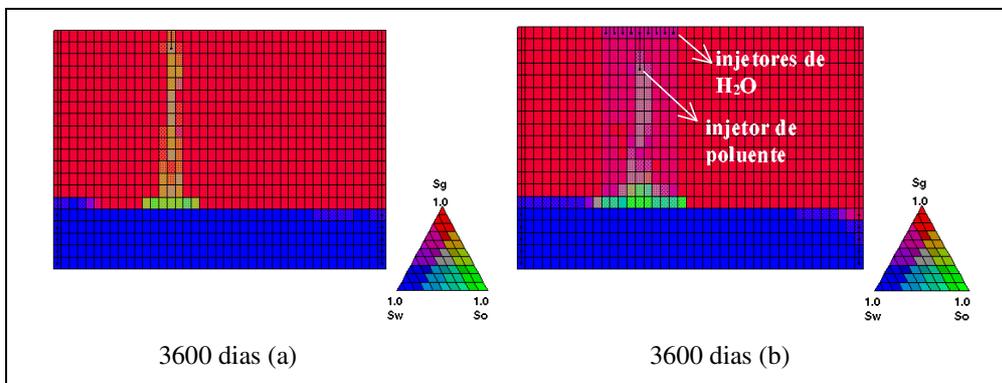


Figura 7.10 – Caso 2C; região submetida a alta saturação, componente C_5 .

Quando compara-se a Figura 7.10 com a Figura 7.3, percebemos a diferença no espalhamento do poluente ao mudarmos as características de saturação do meio poroso. A concentração de poluentes na zona vadosa é alterada, havendo uma concentração maior de poluentes na superfície do aquífero, como se parte do contaminante tivesse sido transportada para baixo com a água.

Até agora os casos simulados representaram o vazamento de uma determinada quantidade de hidrocarbonetos, por um intervalo de tempo, após o qual, o poço de vazamento

era fechado. Para a obtenção de um vazamento constante, a quantidade de hidrocarbonetos foi diminuída e o poço permaneceu aberto até o final da simulação. A quantidade de solvente injetada foi de $0,2265 \text{ m}^3/\text{dia}$, durante 3990 dias.

As Figuras 7.11 e 7.12 representam condições de vazamentos constantes de poluentes, para os componentes C_5^- e C_+ respectivamente, com a diferença que nesses casos a injeção de água começa no início da simulação.

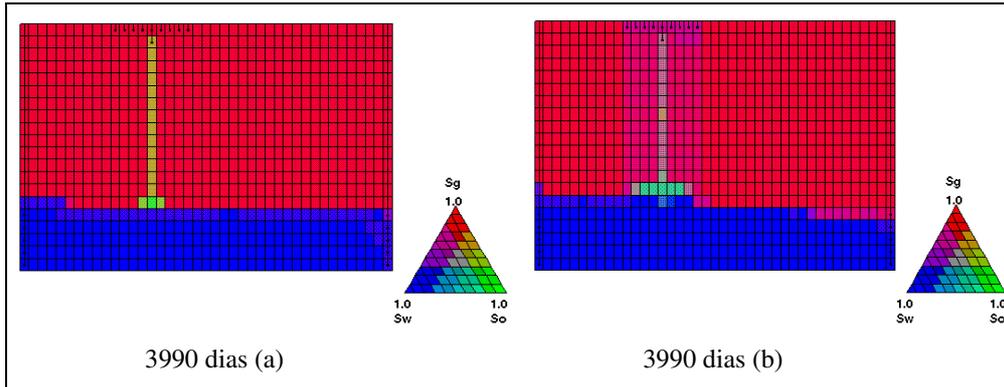


Figura 7.11 – Caso 2Ca; componente C_5^-

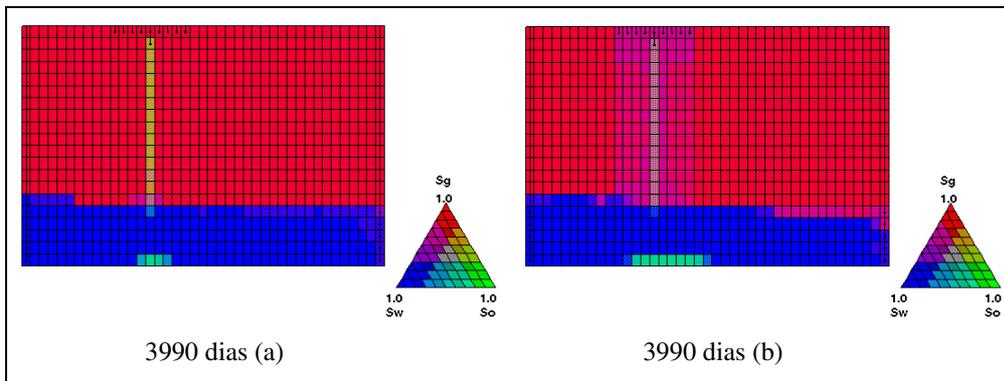


Figura 7.12 – Caso 4C componente C_+

A quantidade de água injetada nos casos 2Ca e 4C também foi maior ao final da simulação, pois a injeção de água começou no início da simulação, parando após 84 meses. Os resultados encontrados para o caso 2C e 2Ca representam o mesmo comportamento do

poluente quando submetido a um fluxo de água vertical, ou seja, parte do poro que seria totalmente ocupado pelo poluente, é agora ocupado pela saturação residual da água, fazendo com que uma maior quantidade de poluente migre em direção ao aquífero.

7.5. Casos 2D, 3D e 4D – Introdução de um poço de limpeza no aquífero

Uma importante utilização de simuladores está no dimensionamento da extensão da contaminação e estudo de métodos de remediação, portanto, simuladores capazes de modelar diversos processos de descontaminação de aquíferos são importantes para o desenvolvimento e implantação destes métodos. Uma primeira tentativa de descontaminação de um sítio contaminado poderia ser feita com a perfuração de um poço próximo a zona de contaminação, para que dessa maneira, parte dos contaminantes possam ser retirados do aquífero, evitando uma contaminação ainda maior.

Para simular este caso, foi colocado um poço de produção de água, a pressão constante de $20,7E04Pa$, no local da zona de contaminação. Esse poço é aberto após terminada a injeção de poluentes, permanecendo aberto até o final da simulação. Utilizando o simulador, poderiam ser testados vários locais para a colocação do poço, bem como a quantidade de poços que tornaria a limpeza mais eficiente (relação custo e benefício da perfuração dos poços), chegando-se a um bom resultado de remediação num curto período de tempo, e sem gastos excessivos.

Comentário: verificar vazão na saída gráfica---a vazao e zero???

Nas figuras abaixo, pode-se fazer uma comparação entre os casos (a) e (b) de cada item. Os casos de letra (a), representam o final da simulação sem o poço produtor, enquanto que os casos de letra (b), representam, para o mesmo tempo de simulação, resultados com os poços produtores de água, ou seja, poços de limpeza.

Nota-se nas Figuras 7.13 a 7.15 a diferença entre os dois casos estudados. Quando existe a presença de um poço produtor de água, percebe-se a menor concentração de poluente e menor espalhamento desse no meio poroso.

Comentário: Citar numeros - qta de poluentes retirados do meio

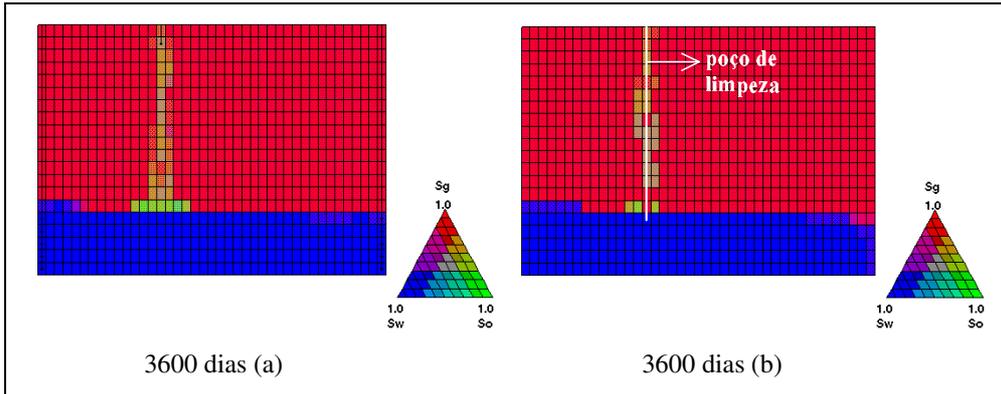


Figura 7.13 – Caso 2D; componente C_5 .

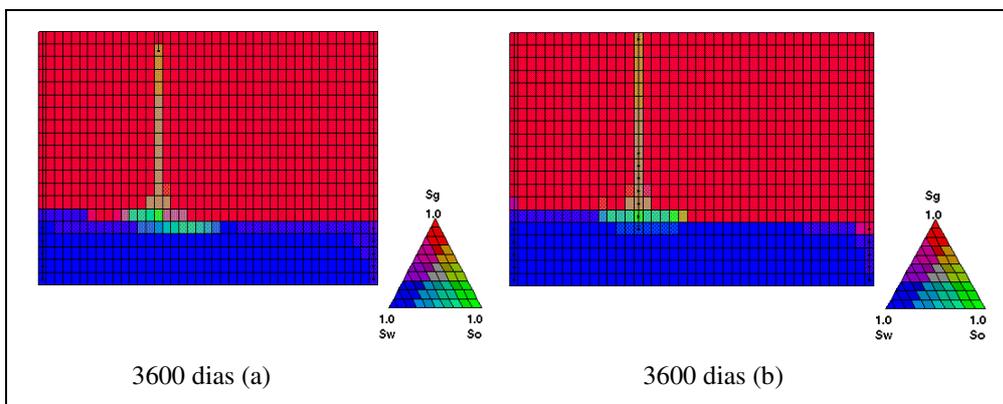


Figura 7.14 – Caso 3D; componente C_{10}

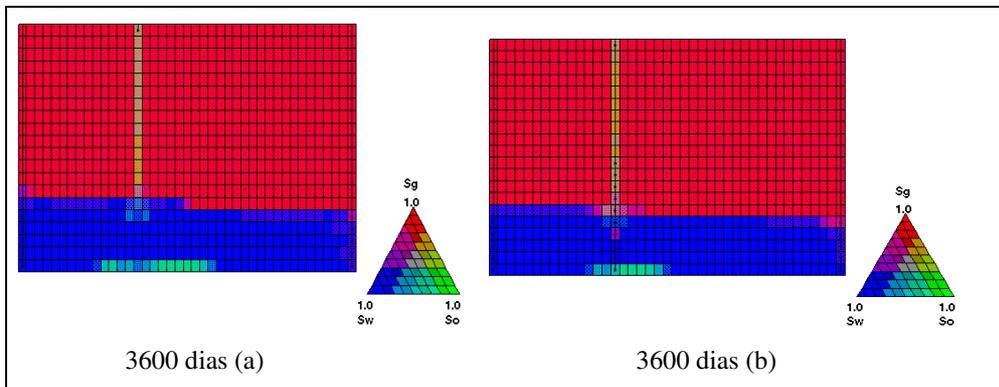


Figura 7.15 – Caso 4D, componente C_+

Nos últimos anos a problemática da poluição tem se tornado motivo de pesquisas e desenvolvimento de tecnologia, sempre visando a prevenção ou remediação de locais contaminados. Existem muitas técnicas de remediação de sítios contaminados que poderiam ser testadas num modelo numérico para depois serem levadas ao campo. A técnica citada nesse caso se constitui de um dos exemplos para a utilização dos simuladores.

Os casos simulados, até esse momento, representaram um modelo para testar o uso do simulador composicional GEM, se constituindo de casos bidimensionais, com diferentes condições de meio poroso e injeção de poluentes. Para finalizar este estudo, foi simulado um caso tridimensional de contaminação.

7.6. Caso 1E – Resultados em três dimensões

Fez-se um estudo da simulação em três dimensões, onde o reservatório apresenta as seguintes características:

- malha de 46x 50x 2, sendo DI=21,60m, DJ= 21,40m e DK= 0,4998m;
- permeabilidade 1500 mD;
- porosidade 0.30;
- temperatura do reservatório = 32,22°C;
- pressão do reservatório = 0,13789E06 Pa;
- reservatório totalmente saturado, $S_w = 1,0$;
- pressão capilar é zero;
- curvas de permeabilidade relativa na Tabela 7.1;
- 3 poços produtores de H₂O com vazão constante de 0,11123 m³/dia cada;
- 2 poços injetores de água com vazões de 0,3178 e 0,07945 m³/dia
- 1 poço injetor de poluente C₁₄, com vazão constante de 0,283 m³/dia
- raio do poço de 76,2 mm

A simulação tem início em primeiro de janeiro de 1986. Após 20 meses de simulação são abertos os poços produtores e injetores de água. A injeção de poluente ocorre após 1128

dias da abertura dos poços injetores e produtores de água, sendo constante até o final da simulação. A Figura 7.16 mostra um esquema do modelo adotado para este caso.

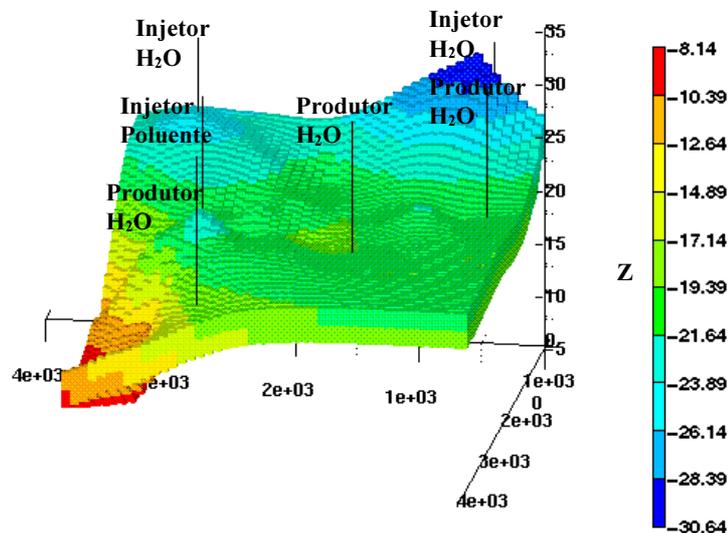


Figura 7.16 – Caso 1E, componente C_{14} - Profundidade do Aquífero

Na Figura 7.16 tem-se o esquema do reservatório simulado, onde as cores estão representando as diferentes profundidades do relevo. A legenda, ao lado da figura, tem o nível de referência definido na base inferior do aquífero.

Neste caso a profundidade do aquífero é variável, conforme mostrado na Figura 7.16. Os poços produtores de água foram colocados para simular uma descarga constante de água, representando, por exemplo, um rio no local, enquanto que os poços injetores de água simulam uma recarga constante de água, que poderia ser proveniente das chuvas.

O poço injetor de poluentes está simulando o vazamento de um composto poluente, derramado na região desde 1990, para fazer uma previsão do caminho desse poluente no aquífero, bem como a extensão da contaminação.

Através do uso de simuladores é possível prever o quanto da região já foi afetada e o

quanto será prejudicado nos próximos anos, além de realizar um estudo de técnicas para remediar a situação. Na Figura 7.17 podemos ver o poluente em seu caminho pelo aquífero.

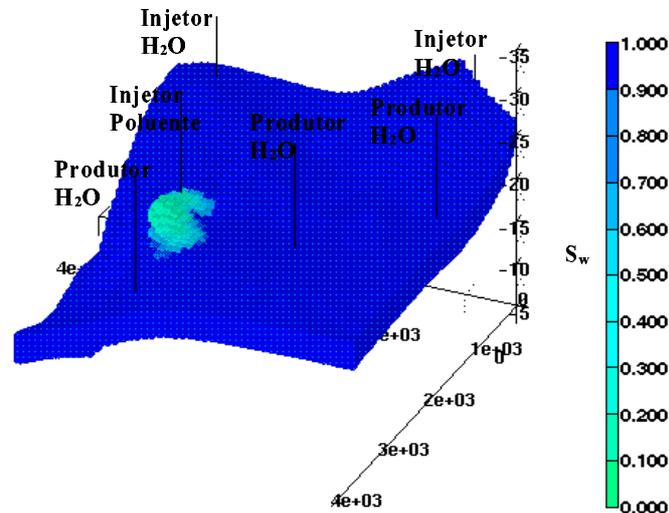


Figura 7.17 – Caso 1E, gráfico de saturação de água em 2030

A Figura 7.17 mostra o esquema de saturação do aquífero já no ano 2030, ou seja, no final da simulação. A presença do poluente é representada na Figura 7.17 pela mancha que aparece no desenho, mostrando a região que não está saturada de água devido a saturação do poluente. Percebe-se que o poluente já atingiu o rio, pois ele segue o fluxo de água do reservatório. O poluente C_{14} é menos denso que a água, por isso a sua migração ocorre na superfície do aquífero, constituindo-se de uma camada de poluição que desemboca no rio.

Através das Figuras 7.18 (a) e (b) pode-se visualizar o caminho do poluente em duas datas distintas. Essas figuras representam a saturação de água e são vistas de cima do aquífero. A legenda representa a saturação de água no reservatório, portanto o local contaminado apresenta uma saturação baixa de água, que foi substituída pelo poluente.

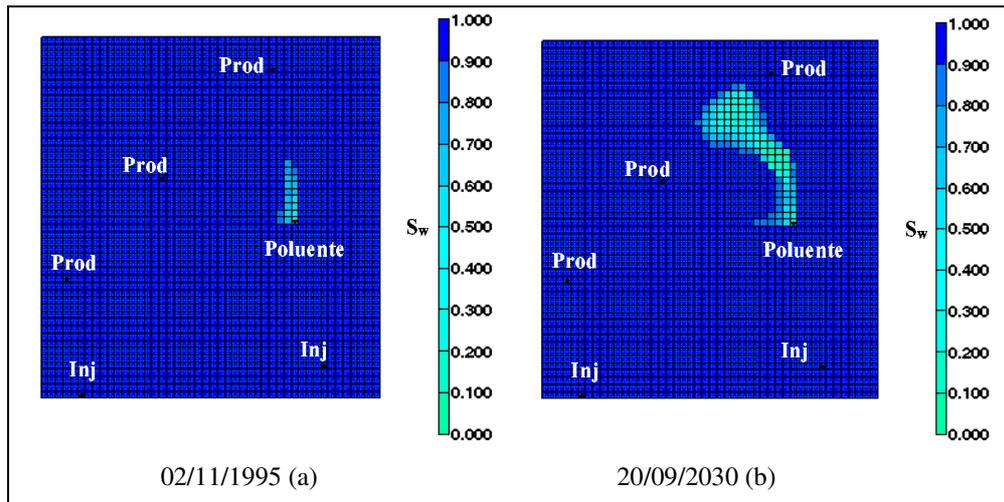


Figura 7.18 – Caso 1E; componente C_{14} - Vista de cima

A utilização do simulador composicional nos casos de poluição e remediação de aquíferos deverá ser muito explorada devido as facilidades de uso e análise dos resultados, proporcionando maior rapidez e menor custo na análise inicial dos casos.

Através do simulador composicional pode-se modelar a contaminação de aquíferos com hidrocarbonetos, obtendo bons resultados para o início de um estudo de diversos casos.

Através de poços pode-se modelar as condições de contorno do problema, tais como, fluxo de água (rios), chuva, zonas de carga e recarga de água, conseguindo-se dessa maneira uma representação real do que ocorre na natureza.

7.7. Comentários

Foram simulados vários casos de contaminação, envolvendo diferentes poluentes de hidrocarbonetos e características do meio poroso. O primeiro caso simulado foi comparado com o modelo utilizado por Hinkley (1992). Observou-se que o contaminante faz uma trajetória descendente pelo meio poroso, deixando um rastro de contaminação na zona vadosa e atingindo o aquífero. Tratando-se de um contaminante menos denso que a água, ele

continua seu percurso acompanhando o movimento do fluxo do aquífero. Uma pequena parte do contaminante penetra na superfície do aquífero, podendo ser entendida como uma pequena dissolução de alguns componentes do contaminante na água.

Para os casos seguintes foram escolhidos três componentes de hidrocarbonetos (C_5 -, C_{10} e C_+), para a observação dos resultados da simulação de cada componente individualmente.

O componente C_5 -, em todos os casos simulados, não apresentou dissolução no aquífero, além de possuir um tempo de descida mais longo em relação aos outros componentes, devido ao seu baixo peso molecular e características próprias de componente mais leve. O movimento de descida do componente no meio poroso é devido a força gravitacional, que é maior quando comparada com a pressão do óleo no solo. O poluente que fica retido nos poros, devido a saturação residual de óleo, poderá ser removido por lixiviação, se este for solúvel na água, constituindo-se numa fonte de contaminação permanente para o aquífero.

O componente C_{10} , que é um componente mais pesado que o anterior (C_5 -), possui uma velocidade maior de descida no meio poroso, ficando concentrado na superfície do aquífero. Esse poluente apresenta uma pequena dissolução nas camadas superiores da região saturada, passando a mover na direção do fluxo do aquífero. As modificações das características do meio poroso alteram o comportamento de todos os componentes que se deslocam da zona vadosa para a região saturada, tornando-se de grande importância o conhecimento das características do meio antes de ser efetuada a simulação.

O componente C_+ é mais denso que a água, fazendo com que o poluente penetre na zona saturada, cessando o movimento vertical (somente) ao se deparar com uma camada impermeável, no caso, o fundo do aquífero.

Modificando-se as características do meio poroso, obteve-se resultados semelhantes para os três componentes, quando submetidos a camadas de diferentes permeabilidades no

solo. A camada de baixa permeabilidade dificulta a passagem do poluente, fazendo com que a direção do seu deslocamento seja alterada, até encontrar condições de voltar a migração vertical pelo meio poroso. Nestes exemplos, não foram observadas muitas diferenças para os componentes testados.

Quando submetido a uma saturação mais alta, a quantidade de poluente retida nos poros é menor, fazendo com que haja uma maior concentração de poluentes na superfície do aquífero, para os componentes menos densos que a água, ou no fundo do aquífero, para o componente mais denso que a água.

Existem duas áreas na poluição de água subterrânea em que a hidrologia representa um papel importante: na descontaminação de aquíferos e na proteção de poços. Em ambas as áreas, conhecer o caminho do fluxo que a água seguirá, como resposta aos poços de bombeamento/injeção, é essencial para que um projeto e sua operação sejam apropriados (Cleary, 1989). No caso de poços de abastecimento de água, o objetivo é definir as zonas superficiais e subsuperficiais de onde o poço recebe água e que, conseqüentemente, devem ser protegidas de fontes potenciais de contaminação. Na descontaminação de aquíferos, o interesse freqüentemente é com a otimização do projeto de um sistema de extração/injeção que garanta a captura e a remoção completa de uma pluma de contaminação, dentro de um tempo razoável.

Nesse trabalho foram testados exemplos de remediação de sítios contaminados, pela colocação de um poço de extração no local do vazamento de contaminantes, sendo o resultado observado pelas figuras comparativas da quantidade de poluentes, no mesmo tempo de simulação, com e sem o poço de limpeza. Os resultados, em termos de diminuição de poluente no reservatório, foram significativos para os três tipos de componentes injetados no meio.

Para a simulação de um caso tridimensional, utilizou-se um modelo diferente daqueles apresentados até o momento. A topografia, para esse caso, é irregular e o meio encontra-se totalmente saturado, com a injeção do componente C_{14} como poluente. Para este

caso, foram colocados poços de injeção de água, objetivando simular os efeitos de recarga de água (chuva, por exemplo) no aquífero, e poços de produção de água, simulando os efeitos de uma região de descarga, como por exemplo um rio. O poluente injetado, segue a trajetória do fluxo de água, caminhando, desta forma, para os poços de produção.

Com a utilização do simulador composicional é possível incluir vários componentes no reservatório, porém, quanto mais complexo for o modelo utilizado, maiores serão os problemas de convergência e de tempo de simulação, fazendo com que a simulação se torne demorada. Mesmo com poucos componentes, os problemas estudados apresentaram problemas de convergência que puderam ser resolvidos através da manipulação de parâmetros numéricos do modelo de solução do problema. Mesmo com esses problemas, a utilização de simuladores composicionais, construídos para a modelagem do fluxo de petróleo, pode ser feita com sucesso para estudar o fluxo em aquíferos e entender o impacto da contaminação destes com hidrocarbonetos.

Capítulo 8

Conclusões e Recomendações

A utilização da tecnologia desenvolvida em estudos de reservatórios de petróleo para a simulação dos problemas de fluxo de NAPL na água subterrânea foi testada com sucesso por vários autores. As equações apresentadas para a modelagem do transporte de poluentes são similares, na forma, daquelas usadas na indústria do óleo para modelagem composicional de fluxos em reservatórios de petróleo. As equações do modelo composicional incluem os termos de acumulação, advecção e fonte, sem contudo incluir os termos de dispersão e difusão, adsorção e degradação, que são usualmente incluídos nas equações de transporte de poluentes no meio poroso e água subterrânea.

Os fenômenos físicos principais que controlam a migração de compostos orgânicos no solo, são: advecção; dispersão; adsorção e retardamento; e transformações químicas e biológicas. Para os casos estudados nesse trabalho, onde os poluentes são hidrocarbonetos, pode-se considerar a advecção como o principal mecanismo de transporte. Os processos como a dispersão hidrodinâmica, bem como difusão molecular foram considerados pouco significantes quando comparados a advecção. Nestes casos, o simulador composicional é adequado para a modelagem do transporte de contaminantes.

Existem muitos de constituintes que podem poluir o meio poroso e a água subterrânea. Em qualquer caso de poluição é extremamente importante o conhecimento do

tipo de poluente e de suas propriedades físicas e químicas, portanto, faz-se necessário uma prévia avaliação do contaminante, antes de ser realizada a modelagem do seu transporte pelo meio poroso e aquífero.

A escolha do modelo composicional nas simulações é atribuída às características deste modelo, que permite a utilização de vários componentes na simulação de reservatórios, além de considerar a mudança na composição dos hidrocarbonetos, quando transportados no meio poroso. O modelo composicional permite a variação da composição em todas as fases, fazendo com que a situação simulada seja mais próxima da realidade. Devido a complexidade dos modelos composicionais, podem surgir problemas de convergência na resolução das equações, causando um atraso no tempo de simulação, ou mesmo a não convergência. Estes problemas são mais comuns quando existe um número muito grande de variáveis no modelo, como por exemplo a presença de muitos poços injetores/produtores ou uma malha de simulação tridimensional com muitos blocos.

Ao simular diferentes casos, nota-se que o comportamento do poluente no meio poroso depende de suas propriedades físicas/químicas e das características do meio. Dos componentes utilizados, os de densidade menor do que a água (C_{5-} , C_{10} e C_{14}), se mantiveram na superfície do aquífero, movendo-se na direção do fluxo de água, enquanto que o componente mais denso que a água (C_{+}) penetrou em toda a extensão do aquífero.

Modificando-se as características do meio poroso, obteve-se resultados semelhantes para os três componentes (C_{5-} , C_{10} e C_{+}), quando submetidos a camadas de diferentes permeabilidades no solo. Quando o meio é submetido a uma saturação mais alta, a quantidade de poluente retida nos poros é menor, fazendo com que haja uma maior concentração de poluentes na superfície do aquífero, para os componentes menos densos que a água, ou no fundo do aquífero, para o componente mais denso que a água.

A utilização do simulador composicional também foi avaliada para um caso de remediação de local contaminado, através da investigação de alternativas de localização de poços de extração de água, para retirada dos poluentes. O estudo das técnicas de remediação

e utilização do simulador composicional para diferentes técnicas de limpeza do meio poroso não foi realizada neste trabalho, embora seja uma área de crescente importância.

A utilização de simuladores para o estudo das águas subterrâneas é muito importante para a compreensão dos fenômenos de fluxo e transporte em sistemas de aquíferos, devendo ser, portanto, ainda muito estudada. A simulação pode ser vista como uma ferramenta para a previsão da ordem de grandeza de um vazamento de contaminantes, constituindo-se portanto de uma maneira mais rápida e econômica de testar hipóteses. Existem muitas incertezas na caracterização geológica de uma região, sendo assim, uma previsão de comportamento de uma pluma de contaminação deve ser sempre verificada com dados de campo, para um ajuste do modelo adotado.

Neste trabalho não foi modelada a variação do nível do lençol freático ao longo do tempo, bem como a incorporação da pressão capilar. Essas duas variáveis devem ser estudadas e incluídas em trabalhos posteriores.

Existem programas comerciais específicos para a simulação da água subterrânea. Esses programas foram desenvolvidos para otimizar o gerenciamento dos recursos hídricos, além de proteção de poços de abastecimento e técnicas de remediação de sítios contaminados. Os resultados aqui obtidos com o simulador composicional não foram sujeitos à comparação com estes programas específicos de hidrologia, se constituindo de uma área a ser explorada em trabalhos futuros.

Referências Bibliográficas

Abriola, L. M., e Pinder, G. F. A Multiphase Approach to the Modeling of Porous Media Contamination by Organic Compounds, 1, Equation development, Water Resources Res., Vol 21, p. 11-18, 1985a.

Abriola, L. M., e Pinder, G. F. A Multiphase Approach to the Modeling of Porous Media Contamination by Organic Compounds, 2, Numerical simulation, Water Resources Res., Vol 21, p. 19-26, 1985b.

Abriola, L. M. Multiphase Migration of Organic Compounds in a Porous Medium: A Mathematical Model, Vol. 8, 232 p., 1984.

API, 1993, "Guide for Assessing and Remediating Petroleum Hydrocarbons in Soils", American Petroleum Institute, Washington, D.C., EUA.

Arthur D. Little Inc., S-area two phase flow model, report to Wald, Harkrader and Ross, 177 pp., Arthur D. Little, Inc., Washington, D. C., May 1983.

Aziz, K. Notes for Petroleum Reservoir Simulation. Stanford University, 1994

Aziz, K., e Settari, A. Petroleum Reservoir Simulation, Applied Science Publishers Ltda., London, 1979.

- Baehr, A. L., e Corapcioglu, M. Y. A Compositional Multiphase Model for Groundwater Contamination by Petroleum Products, 1, Theoretical considerations, Water Resources Res., Vol.23(1), p. 191-200, 1987.
- Baehr, A. L., e Corapcioglu, M. Y. A Compositional Multiphase Model for Groundwater Contamination by Petroleum Products, 2, Numerical solution, Water Resources Res., Vol. 23(1), p. 201-213, 1987.
- Bird, R. B., Stewart, W. E., and Lightfoot, E. N., Transport Phenomena, John Wiley and Sons, New York, 1960.
- Blunt, M. e Hornbrook, J. Groundwater Pollution and Oil Spills: Environmental Problems in the Petroleum Industry, Stanford University, 1993
- Brusseu, M. L. Rate-Limited Mass Transfer and Transport of Organic Solutes in Porous Media that Contain Immobile Organic Liquid, Water Resources Res., Vol. 28, p. 33-45, 1992.
- Charbeneau, R. J., Weaver, J. W. Modeling Contaminant Transport Through Subsurface Systems, Journal of Hazardous Materials, Vol. 32, p. 293-311, 1992.
- Cleary, R. W. Engenharia Hidrológica, ABRH, Ed. UFRJ, Vol. 2, p. 293-404, 1989.
- DAEE - Departamento de Águas e Energia Elétrica, Revista Águas e Energia Elétrica, número 5, 1988, S.P.
- Dilling, W. L., "Interphase Transfer Processes: II. Evaporation Rates of Chloro Methanes, Ethanes, Ethylenes, Propanes, and Propylenes from Dilute Aqueous Solutions: Comparisons with Theoretical Predictions", Environ. Sci. Techn., 11(4), 405-409, 1977.

- Dullien, F. A. L., Porous Media: Fluid Transport and Pore Structure, Academic, San Diego, Calif., 1979.
- Faust, C. R. Transport of Immiscible Fluids Within and Below the Unsaturated Zone: A Numerical Model, Water Resources Res., Vol. 21, p. 587-596, 1985.
- Forsyth, P. A. A Positivity Preserving Method for Simulation of Steam Injection for NAPL Site Remediation, Adv. Water Resour., Vol. 16, p. 351-370, 1993.
- Freeze, R. A., e Cheery, J. A. Groundwater, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1979.
- Gillham, R. W., and Cherry J. A. Contaminant Migration in Saturated Unconsolidated Geologic Deposits, Spec. Pap. Geol. Soc. Am., 189, 31-62, 1982.
- Guiguer, N. Numerical modeling of the fate of residual immiscible fluids in saturated porous media. Wat. Sci. Tech., 24 (1991) 261-270.
- Guiguer, N. Poluição das Águas Subterrâneas e do Solo Causada por Vazamentos em Postos de Abastecimento, ABAS, 1996
- Hinkley, R., Killough, J. Simulation of Multi-Phase Contaminant Transport in the Vadose Zone: Model Case Studies and an Exploration of Air-Phase Dynamics. Department of Quimical Engineering, University of Houston, Houston, p. 239-246, 1992.
- Hunt, J. R., Sitar, N. & Udell, K. S. Nonaqueous Phase Liquid Transport and Cleanup, 1, Analysis of Mechanisms. Water Resources Res., Vol. 24, p. 1247-1258, 1988.
- Kappeler, T. and Wuhrmann, K., "Microbial Degradation of the Water-Soluble Fraction of Gas Oil – I", Water Res., 12(5), 327-333, 1978

Kuppusamy, T., Sheng, J. , Parker, J. C. e Lenhard, R. J. Finite Element Analysis of Multiphase Immiscible Flow Through Soils, Water Resources Res., Vol. 23(4), p. 625-631, 1987.

Lake, L. W. Enhanced Oil Recovery, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1989.

McKee, J. E., Laverty, F. B., and Hertel, R.M., Gasoline in Groundwater, J. Water Pollut. Control Fed., 44(2), 293-302, 1972.

Meegoda, N. J., Gunasekera, S. & Hyjack, R. A New Method to Model Transport and Fate of Gasoline from Leaking Underground Storage Tanks, Department of Civil and Environmental Engineering – New Jersey Institute of Technology, Newark, p. 582-595, 1989.

Oliveira, E., Cleary, R. W., Cunha, R. G. A., Pacheco, A. Gasoline Hydrocarbons: Groundwater Pollution Potencial in Metropolitan São Paulo. In: Seminário Internacional de Poluição, Proteção e Controle de Água Subterrânea, 1990, Porto Alegre, R.S.

Osborne, M., e Sykes, J. Numerical Modeling of Immiscible Organic Transport at the Hyde Park Landfill, Water Resour. Res., Vol. 22(1), p. 25-33, 1986.

Pacheco, A. Análise das Características e da Legislação para Uso e Proteção das Águas Subterrâneas em Meio Urbano. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, S.P., 1984, 170p.

Pacheco, A., Rebouças, A. C. Recomendações para uma Legislação Brasileira de Águas Subterrâneas. In: Congresso Brasileiro de Água Subterrânea, 2 a 6 de setembro, Fortaleza, 1984.

- Parker, J. C., Lenhard, R. C. e Kuppusamy, T. A Parametric Model for Constitutive Properties Governing Multiphase Flow in Porous Media, Water Resources Res., Vol. 23(4), p. 618-624, 1987.
- Peaceman, D. W., Fundamentals of Numerical Reservoir Simulation, Elsevier, New York, 1977.
- Pinder G. & Abriola, L. On the Simulation of Nonaqueous Phase Organic Compounds in the Subsurface. Water Resour. Res., Vol. 22, p. 109S-119S, 1986.
- Robinson, R. A., and Stokes, R. H., 1965. Electrolyte Solutions, 2nd ed. Butterworth, London.
- Schiozer, D. J. Estudo de um Modelo Composicional Para Simulação de Reservatórios, Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1989. Dissertação (Mestrado)
- Schwillie, F. 1967. Petroleum Contamination of the Subsoil – a Hydrological Problem. The Joint Problems of the Oil and Water Industries. Ed. Peter Hepple. Elsevier, Amsterdam, pp. 23-53.
- Shapiro, A. M., “An Alternative Formulation for Hydro-dynamic Dispersion in Porous Media”, Proc. Euromech 143/Flow and Transport in Porous Media, Delft, Netherlands, Sept., 1981.
- Sitar, N., Hunt, J. R. e Udell, K. S. Movement of Nonaqueous Liquids in Groundwater, paper presented at Proceedings of Geotechnical Practice for Waste disposal 1987, GT Div., Am. Soc. Civ. Eng., Ann Arbor, Mich., June 15-17, 1987.
- Sleep, B. & Sykes, J. Modeling the Transport of Volatile Organics in Variably Saturated Media, Water Resources Res., Vol. 25, p. 81-92, 1989.

- Sugahara, L. A. N. Análise Automatizada de Testes de Bombeamento, Campinas: Faculdade de Eng. Mecânica., Universidade Estadual de Campinas, 1996. Dissertação (Mestrado)
- Tinoco, M. P., Pannuti, E. L., Mahallen, R., Sanchez, M. G., Kosmiskas, J. P., Terada, M. Água Subterrânea na Região Metropolitana de São Paulo - Atuação da Sabesp, In: 6º Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 16 a 19 de setembro, Porto Alegre, 1990.
- Thornton, J. S., “Underground Movement of Gasoline on Ground-water and Enhanced Recovery by Surfactants”, Proceedings of the National Conference on Control of Hazardous Material Spills, Louisville, KY, 1980, pp. 223-235.
- Vantagens da Água Subterrânea - Informativo ABAS (Associação Brasileira de Águas Subterrâneas) - <http://www.abas.org> - Internet, 1997
- Young, L. C. Are Petroleum Reservoir Simulators Useful in Water Resources?. Reservoir Simulation research Corp., Tulsa, Oklahoma, U.S.A., p. 213-229, 1992.
- White, M. D., Oostrom, M. & Lenhard, R. J. Modeling Fluid Flow and Transport in Variably Saturated Porous Media With the STOMP Simulator. 1. Nonvolatile three-phase model description. Advances in Water Resources, Vol. 18, p. 353-364, 1995.
- Weaver, J. W. and Charbeneau, R. J. Hydrocarbon Spill Exposure Assessment Modeling, In: Proc. Of the Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection and Restoration Conference, Natl. Water Well Assoc./ Am. Pet. Inst., Houston, TX, October 31 – November 2, 1990.