

SOLUÇÃO NUMÉRICA DO PROBLEMA DE DERRAMAMENTO DE GASOLINA ACRESCIDA DE ÁLCOOL NO SOLO

Jonas Cordazzo

Clovis Raimundo Maliska

Departamento de Engenharia Mecânica

Henry Xavier Corseuil

Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental

Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900, Florianópolis, SC, Brasil.

E-mail: jonas@sinmec.ufsc.br

Resumo

Este trabalho propõe uma solução numérica bidimensional para o escoamento na região saturada do solo, conhecida como lençol freático, em volumes finitos, com modelo de biodegradação de 1a. ordem, adaptado para a situação da gasolina brasileira, isto é, considerando a influência do etanol na biodegradação dos constituintes BTEX da gasolina e no fenômeno de co-solvência do etanol na gasolina, assumindo que a solubilidade dos compostos hidrofóbicos na água aumenta log-linearmente. O efeito de sorção (retardo da pluma) da gasolina também é considerado no modelo, supondo uma sorção linear. A equação de transporte resolvida numericamente leva em consideração a dispersão, advecção, sorção e a biodegradação dos compostos BTEX, bem como do etanol. Também é resolvido numericamente o campo de velocidades da água subterrânea, através das equações de Darcy, possibilitando que regiões de baixa permeabilidades sejam consideradas.

Palavras-chave: Contaminação, Aquíferos, Gasolina, Etanol, Solução Numérica

1. INTRODUÇÃO

Dados estatísticos das agências de proteção ambiental vem demonstrando que o solo tem sido contaminado freqüentemente com problemas decorrentes de vazamentos, derrames e acidentes durante a exploração, refinamento, transporte e operações de armazenamento do petróleo e seus derivados. Destes, a gasolina merece destaque, seja pela quantidade envolvida, ou pela periculosidade, verificada pela liberação, ao entrar em contato com a água subterrânea, dos compostos BTEX (benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos), que são substâncias depressoras do sistema nervoso central e causadoras de leucemia. No Brasil este problema com a gasolina acentua-se, pois a maioria dos tanques de armazenamento de combustível foram construídos na década de 70, e como a vida média destes tanques, estimada em 25 anos, está próxima do final, pode-se esperar um aumento da ocorrência de vazamentos nos postos do país (Corseuil e Martins, 1997).

Existem na literatura muitos modelos que fornecem soluções analíticas e numéricas para o problema mencionado anteriormente. O software “Bioscreen” (Newell *et al.*, 1996), por exemplo, é uma das ferramentas disponíveis para simulação de derramamento de contaminantes. Ele inclui três diferentes modelos: transporte de soluto sem decaimento, transporte de soluto com processo de decaimento de primeira ordem modelado com biodegradação e, transporte de soluto com biodegradação modelada com reação de biodegradação “instantânea” (Newell *et al.*, 1996). Baseia-se no modelo analítico de

Domenico (1987) que assume uma fonte plana vertical de concentração constante e infinita. Entende-se por decaimento aqui, a queda temporal da concentração do componente.

Mais recentemente Rifai *et al.* (1998) elaboraram o “Bioplume III”, que é um modelo bidimensional, em diferenças finitas para simulação da atenuação natural de contaminantes orgânicos em águas subterrâneas, incluindo os processos de advecção, dispersão, sorção e biodegradação. Para tanto, esta ferramenta numérica está baseada no Método das Características (MOC). O modelo acopla as equações hidrodinâmicas da água com as equações de transporte do soluto (Konikow e Bredehoeft, 1978).

No entanto, a gasolina comercializada no Brasil é bastante diferenciada de outros países, pois, atualmente, é misturada com 24 % de álcool (etanol), que pode causar um comportamento completamente diferente no deslocamento da pluma (Fernandes e Corseuil, 1996). Este trabalho apresenta a formulação matemática e numérica do problema em questão, as hipóteses assumidas e resultados preliminares comparados com a solução analítica.

2. CONSIDERAÇÕES FÍSICAS DO PROBLEMA

A gasolina é constituída de uma mistura de hidrocarbonetos voláteis, cujos componentes maiores são cadeias ramificadas de parafinas, cicloparafinas e compostos aromáticos, incluindo constituintes como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (denominados grupo BTEX), os quais representam os compostos mais solúveis e mais móveis encontrados na gasolina (Poulsen *et al.*, 1992).

2.1 A influência do etanol na biodegradação dos BTEX

Expressões cinéticas tem sido desenvolvidas para estimar a bio-transformação de contaminantes orgânicos. Uma alternativa simples para determinar a razão de degradação envolve o uso de uma *equação de primeira ordem* (Bedient *et al.*, 1994), do tipo

$$\frac{dC}{dt} = -\lambda C \quad (1)$$

onde C é a concentração biodegradada e λ é o coeficiente de decaimento de primeira ordem.

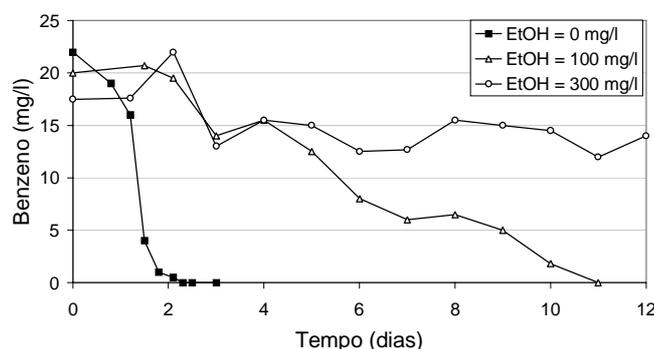


Figura 1. Efeito de concentrações do etanol sobre a biodegradação aeróbica do benzeno

A modelagem da biodegradação de dois contaminantes misturados, como etanol e compostos BTEX (gasolina brasileira), não foi encontrada nos trabalhos pesquisados. Porém, foi comprovado por Santos (1996), que há preferencialmente a degradação do etanol por parte dos microorganismos, retardando a degradação do compostos BTEX, conforme ilustra a Fig. 1 para o benzeno. Percebe-se, pela figura, que a amostra do contaminante puro foi totalmente

consumida em menos de quatro dias, ao passo que misturado a uma grande concentração de etanol (300 mg/l), em doze dias não foi verificada biodegradação significativa.

A causa mais provável para a não degradação dos compostos BTEX em presença de etanol, deve-se a preferencial degradação dos microorganismos pelo etanol que é um substrato mais simples em relação ao benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, o que ocasiona uma demanda de oxigênio suficiente para tornar o meio anaeróbico (Santos, 1996).

2.2 Efeito de co-solvência do etanol na gasolina

A solubilidade efetiva de um composto orgânico presente na gasolina, pode ser estimado a partir da solubilidade do composto puro e sua fração molar na gasolina. A solubilidade na gasolina aumenta se o composto orgânico conter oxigênio, como o álcool e o éter. Quando a gasolina entra em contato com a água, o álcool existente neste combustível, completamente miscível em água, irá migrar para a água subterrânea (Corseuil e Fernandes, 1999).

Portanto, uma alta concentração de etanol na água pode facilitar a transferência dos BTEX presentes na gasolina para a fase aquosa, aumentando a solubilidade dos hidrocarbonetos aromáticos na água subterrânea, num processo chamado de “efeito de co-solvência” (Banerjee e Yalkowsky, 1988).

Um modelo matemático simples para prever o possível aumento da solubilidade de contaminantes na presença de etanol na água subterrânea, consiste em assumir que a solubilidade dos compostos hidrofóbicos na água (BTEX, por exemplo) aumenta *log-linearmente* com o aumento da fração volumétrica dos solventes orgânicos completamente miscíveis na água, numa mistura binária. Esta relação pode ser expressa matematicamente como o proposto por Yalkowsky e Roseman (1981):

$$\log(S_m) = \log(S_w) + f_c \bar{\beta} \quad (2)$$

onde S_m é a solubilidade dos compostos BTEX ou outros compostos hidrofóbicos na mistura binária de solventes, S_w é a solubilidade dos compostos BTEX ou outros compostos hidrofóbicos na água pura, f_c é a fração volumétrica do co-solvente (etanol, por exemplo) na mistura de solventes binários e $\bar{\beta}$ é definido como o aumento relativo de solubilidade dos compostos hidrofóbicos orgânicos com o aumento da fração de co-solvente, e pode ser determinado a partir de (Corseuil e Fernandes, 1999):

$$\bar{\beta} = 1.02 \log(K_{ow}) - 1.52 \quad (3)$$

onde K_{ow} é o coeficiente de partição octanol-água e representa a hidrofobicidade dos compostos (Bedient *et al.*, 1994). Para os compostos BTEX, o $\log(K_{ow})$ assume valores entre 2 e 3 (Howard, 1990). Os experimentos de laboratório demonstram que a massa total dos compostos BTEX aumenta, aproximadamente, 30% para uma fração de 10% de etanol na água (Corseuil e Fernandes, 1999).

2.3 O efeito de sorção – a interação do contaminante com o solo

A sorção é determinada experimentalmente pela mensuração do parcionamento do contaminante em um sedimento particular, solo ou rochas. Os diversos modelos aplicados em sistemas ambientais relatam a quantidade de soluto, S , retardada por unidade de fase sólida. Os resultados são plotados em um gráfico, originando expressões avaliadas em um sistema

fixo de temperatura, conhecido como “isoterma de sorção”. A isoterma de Freundlich é o modelo não-linear mais largamente utilizado (Weber Jr *et al.*, 1991), e é dado por

$$S = K_d C^b \quad (4)$$

onde K_d é o coeficiente de distribuição e b é um coeficiente obtido experimentalmente. Se $b = 1$, a Eq. 4 é conhecida como isoterma linear. A isoterma linear é apropriada para casos em que o potencial da sorção aumenta uniformemente com o aumento da concentração. Este modelo tem sido considerado adequado em alguns casos, mais comumente em casos de concentrações baixas de contaminante e para sólidos com baixo potencial de sorção (Weber Jr *et al.*, 1991).

3. FORMULAÇÃO MATEMÁTICA

O modelo matemático a ser resolvido envolve a solução das equações de Darcy no meio poroso (que são as equações do movimento para este caso), acrescidas das equações de transporte de soluto (concentração) para os elementos BTEX e o etanol. Propõe-se aqui uma formulação matemática que será resolvida numericamente.

A principal equação diferencial que descreve o transporte de elementos reativos dissolvidos em um meio poroso saturado é dada por (Bedient *et al.*, 1994)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho C) = & \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho C V_i) - \lambda \rho \left[C + \frac{\rho_b}{n} S \right] + \\ & - \frac{\rho_b}{n} \frac{\partial}{\partial t} (\rho S) + \frac{W \rho}{n \Delta x \Delta y} \left[C + \frac{\rho_b}{n} S \right] \end{aligned} \quad (5)$$

onde D_{ij} é o tensor dispersão, λ é o coeficiente de decaimento de 1a. ordem, ρ_b a densidade do aquífero, n a porosidade, W o fluxo volumétrico de contaminante por unidade de comprimento, e S a massa de soluto adsorvida por unidade de massa seca do meio poroso, calculada a partir da Eq. 4. Assumindo a hipótese de $b=1$ na isoterma de Freundlich, e substituindo na Eq. 5, obtém-se a equação de transporte, que aqui será utilizada para os elementos BTEX e o etanol,

$$\frac{\partial(\rho C)}{\partial t} = \frac{1}{R} \left[\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial(\rho C V_i)}{\partial x_i} \right] - \lambda \rho C + \frac{W \rho C}{n \Delta x \Delta y} \quad (6)$$

onde R é o chamado fator de retardo, que tem o efeito de retardar as espécies adsorvidas em relação a velocidade advectiva da água subterrânea, dado por

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{n} K_d \quad (7)$$

Caso for injetado no domínio uma concentração prescrita, a última parcela da Eq. 6 será um termo fonte (conhecido) desta equação. Como na maioria dos casos o termo advectivo é o mais importante no transporte de contaminantes, justifica-se portanto, a contribuição deste trabalho também na determinação do campo de velocidades da água subterrânea, que será utilizado na determinação dos campos de concentração. Neste ponto, os modelos pesquisados,

com exceção do “Bioplume III”, apresentaram-se deficientes por não possibilitarem a determinação do campo de velocidades. Em um meio poroso, a velocidade de escoamento é proporcional ao gradiente de pressão. Esta é a chamada Lei de Darcy (Bejan, 1995). A equação para o caso monofásico e meio isotrópico é dada por

$$\vec{V}' = -\frac{k}{\mu} \nabla P \quad (8)$$

onde k é a permeabilidade absoluta e μ é a viscosidade.

Finalmente, considera-se importante a determinação do campo de velocidades, uma vez que quando existir um bombeamento de água subterrânea, o campo de velocidades, que poderia estar sendo considerado unidimensional, alterar-se-á consideravelmente.

4. FORMULAÇÃO NUMÉRICA

Conforme já foi mencionado anteriormente, a metodologia numérica adotada aqui é a dos volumes finitos e é prática deste método obter a aproximação numérica da equação diferencial, a partir de sua integração no volume elementar apresentado na Fig. 2.

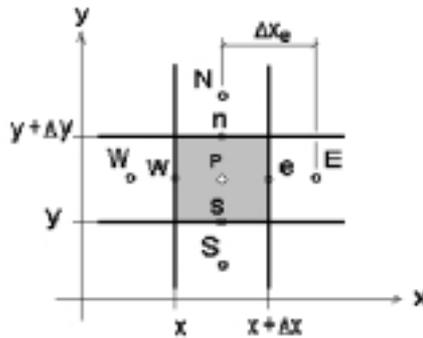


Figura 2. Volume elementar e seus vizinhos. Situação bidimensional

Portanto, integrando a Eq. 6 no tempo e no espaço bidimensional, conforme proposto por Maliska (1995) e, avaliando as derivadas cruzadas nos pontos e , w , n e s por aproximações de segunda ordem (do tipo diferenças centrais), enquanto que a avaliação das funções e suas outras derivadas nestes mesmos pontos, pela função de interpolação WUDS (*Weighted Upstream Differencing Scheme*), chega-se a equação geral para o transporte de concentração dada por

$$A_p C_P = A_e C_E + A_w C_W + A_n C_N + A_s C_S + A_{ne} C_{NE} + A_{se} C_{SE} + A_{nw} C_{NW} + A_{sw} C_{SW} + B \quad (9)$$

onde A_i são coeficientes, os sub-índices E , W , N , S , SE , NE , NW e SW são os pontos onde são avaliadas as propriedades e B é o termo fonte.

As componentes da velocidade média intersticial u e v são dadas pela velocidade de Darcy (velocidade média no volume) dividida pela porosidade n , na forma,

$$\vec{V} = \frac{\vec{V}'}{n} = -\frac{k}{n\mu} \nabla P \quad (10)$$

A Eq. 10 pode ser aproximada de forma conveniente para contemplar a heterogeneidade do meio, resultando em expressões para a velocidade do tipo da Eq. 11 para a componente u avaliada na face leste do volume de controle apresentado na Fig. 2, por exemplo.

$$u_e = \frac{u_e'}{n} = -\frac{1}{n\mu} \frac{2k_E k_P}{(k_E + k_P)} \frac{(P_E - P_P)}{\Delta x_e} \quad (11)$$

Substituindo as equações de u_e , u_w , v_n e v_s na equação da conservação da massa para meios porosos (Bejan, 1995),

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho n) + \frac{\partial(\rho u')}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v')}{\partial y} = 0 \quad (12)$$

obtém-se uma equação geral para a pressão dada por

$$A_p P_p = A_e P_e + A_w P_w + A_n P_n + A_s P_s + B \quad (13)$$

onde A_i são coeficientes, os sub-índices E , W , N e S são os pontos onde são avaliadas as propriedades e B é o termo fonte. Uma vez determinado o campo de pressões, retorna-se às expressões do tipo da Eq. 11 e determina-se o campo de velocidades.

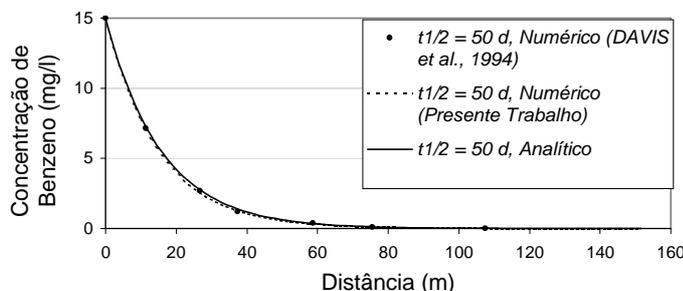


Figura 3. Comparação entre os resultados numéricos de Davis *et al.* (1994), com aqueles obtidos pelo presente trabalho e a solução analítica dada por Bear (1979)

5. RESULTADOS

O problema unidimensional de transporte de benzeno, supondo decaimento de 1a. ordem, sem retardo, foi resolvido e comparado com os resultados de Davis *et al.* (1994), para o caso da velocidade da água subterrânea $u = 0,1524$ m/d, dispersividade $\alpha_L = 6,858$ m, e o domínio limitado em 150 m, para um tempo de aproximadamente 4 anos. A meia-vida do contaminante foi assumida como sendo $t_{1/2} = 50$ d. A condição inicial é $C(x,0) = 0$. Já as condições de contorno são $C(0,t) = 15$ mg/l e derivada nula à jusante. Este problema tem solução analítica dada por Bear (1979). A Fig. 3 apresenta um gráfico que demonstra que os resultados aqui obtidos concordam com a solução analítica.

A solução numérica do problema mostrado na Fig. 4, bidimensional, com decaimento de 1a. ordem, com velocidade constante e horizontal, e com retardo é apresentada por Macquarrie *et al.* (1990). A solução analítica deste problema é encontrada em Sudicky (1985). A comparação entre as soluções analítica e aquelas obtidas a partir da metodologia de volumes finitos proposta neste trabalho pode ser observado na Fig. 5, de onde se conclui que os resultados aqui obtidos podem ser considerados muito bons.

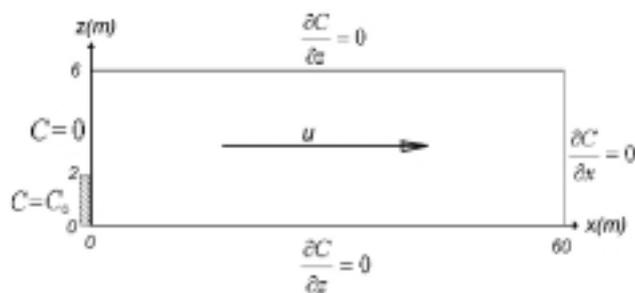


Figura 4. Condições de contorno e domínio do problema bidimensional analisado, com $u = 0,09\text{m/d}$, $\alpha_L = 0,6\text{ m}$, $\alpha_T = 0,005\text{ m}$, $R = 1,2$ e $\lambda = 0,007\text{ d}^{-1}$

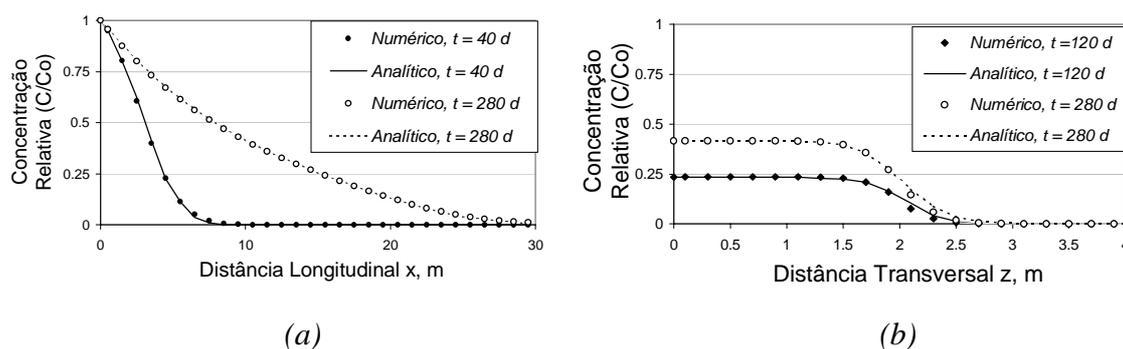


Figura 5. Comparação entre as soluções analítica e numérica para o perfil de concentração (a) longitudinal ($z = 0$) e (b) transversal ($x = 10\text{ m}$)

Nos casos resolvidos, para permitir comparação com a solução analítica, o campo de velocidades foi admitido unidimensional e constante, e neste caso as componentes do tensor dispersão D_{ij} diferentes de zero, desprezada a difusão molecular, são dadas por (Bear, 1969)

$$D_{xx} = \alpha_L u \quad \text{e} \quad D_{yy} = \alpha_T u \quad (14)$$

6. CONCLUSÕES

Os resultados do presente trabalho, mesmo preliminares, mostraram que o modelo matemático para previsão de contaminantes no lençol freático considerando sorção, retardo, biodegradação e, principalmente, a influência do etanol na biodegradação de 1ª. ordem e na co-solvência dos BTEX, pode ser resolvido eficientemente com o método dos volumes finitos. A possibilidade de determinar o campo de velocidades através das equações de Darcy permitem que escoamentos mais complexos, envolvendo bombeamentos e sucções no solo, possam ser fornecidos às equações de conservação dos contaminantes, conferindo ao método características que o tornam importante ferramenta na área de engenharia ambiental.

7. REFERÊNCIAS

- Banerjee, S., Yalkowsky, S. H., 1988, “Cosolvent-Induced Solubilization of Hydrophobic Compounds into Water”. Analytical Chemistry, v. 60, p. 2153-2155.
- Bear, J., 1979, “Hydraulics of Groundwater”, McGraw-Hill, New York, pp. 268-269.
- Bear, J., 1969, “Flow through Porous Media”, (R. J. M. De Wiest, ed.), pp. 109-199. Academic Press, New York.

- Bedient, P. B., Rifai, H. S., Newell, C. J., 1994, "Ground Water Contamination: Transport and Remediation". Prentice-Hall PTR, NEW JERSEY.
- Bejan, A., "Convection Heat Transfer". John Wiley & Sons, New York (1995).
- Corseuil, H. X., Fernandes, M., 1999, "Co-Solvency Effect in Aquifers Contaminated with Ethanol-Amended Gasoline". Dep. Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil.
- Corseuil, H. X., Martins, M. D. M., 1997, "Contaminação de Águas Subterrâneas por Derramamentos de Gasolina: O Problema é Grave?" In: Engenharia Sanitária e Ambiental, Vol. 2, N^o. 2, Abril/Junho (1997).
- Davis, J. W., Kliker, N. J. And Carpenter, C. L., 1994, "Natural Biological Attenuation of Benzene in Ground Water Beneath a Manufacturing Facility", Ground Water, Vol. 32, No. 2, pp. 215-226.
- Domenico, P. A., 1987, "An Analytical model for Multidimensional Transport of a Decaying Contaminant Species". Journal of Hydrology, 91, 49-58.
- Fernandes, M., Corseuil, H. X., 1996, "Contaminação de Águas Subterrâneas por Derramamento de Gasolina: Efeito Cossolvência". In: 3^o. Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental (SIBESA), Gramado, Junho.
- Howard, P. H., 1990, "Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals". Vol. I and II, Lewis Publishers, Inc, Chelsea, MI.
- Konikow, L. F., Bredehoeft, J. D., 1978, "Computer Model of Two-Dimensional Solute Transport and Dispersion in Ground Water". Techniques of Water Resources Investigation of the United States Geological Survey, Book 7, Reston, VA.
- Macquarrie, K. T. B., Sudicky, E. A., And Frind, E. O., 1990, "Simulation of Biodegradable Organic Contaminants in Groundwater: 1. Numerical Formulation in Principal Directions", Water Resources Res. 26(2): 207-222.
- Maliska, C. R., 1995, "Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional", LTC – Livros Técnicos e Científicos S.A., Rio de Janeiro, Brasil.
- Newell, C. J., Mcleod, R. K., Gonzalez, J. R., 1996, "BIOSCREEN User's Manual. National Attenuation Decision Support System". *Version 1.3*, National Risk Management Research Laboratory, EPA/600/R-96/087, August.
- Poulsen, M.; Lemon, L.; Barker, J. F., 1992, "Dissolution of Monoaromatic Hydrocarbons into Groundwater from Gasoline – Oxygenate mixtures". Environ. Sci. Technol., Vol. 26, pp. 2483-2489.
- Rifai, H. S., Newell, C. J., Gonzalez, J. R. Dendrou, S. Kennedy, L., Wilson, J. T., 1998, "BIOPLUME III Natural Attenuation Decision Support System". National Risk Management Research Laboratory, EPA/600/R-98/010, January.
- Santos, R. C. dos., 1996, "Impacto do Etanol na Biodegradação de Compostos Hidrocarbonetos Monoaromáticos em Aquíferos Contaminados por Derramamento de Gasolina". Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Ambiental. UFSC, Florianópolis.
- Sudicky, E. A., 1985, "A Collection of Analytical Solutions for Solute Transport in Porous and Fractured Porous Media", report, Inst. For Groundwater Res., University of Waterloo, Ont.
- Weber Jr, W. J., Mcginley, P. M., And Lynn, E. K., 1991, "Sorption Phenomena in Subsurface Systems: Concepts, Models and Effects on Contaminant Fate and Transport". Water Res., Vol. 25, No. 5, pp. 499-528.
- Yalkowsky, S. H. & Roseman, T., 1981, "Solubilization of Drugs by Cosolvents. Techniques of Solubilization of Drugs". Yalkowski, S. H., Ed. Marcel Dekker, Inc: New York, p. 91-134.