

Universidade Federal de Santa Catarina
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO NUMÉRICA DO DERRAMAMENTO DE
GASOLINA ACRESCIDA DE ÁLCOOL EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS**

**Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para a
obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica**

JONAS CORDAZZO

Florianópolis, abril de 2000

MODELAGEM E SIMULAÇÃO NUMÉRICA DO DERRAMAMENTO DE GASOLINA ACRESCIDA DE ÁLCOOL EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

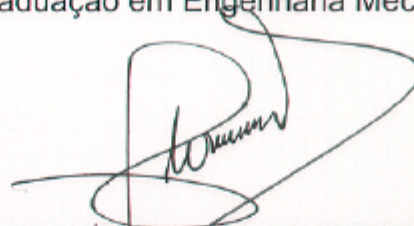
Jonas Cordazzo

Esta dissertação foi julgada para obtenção do título de

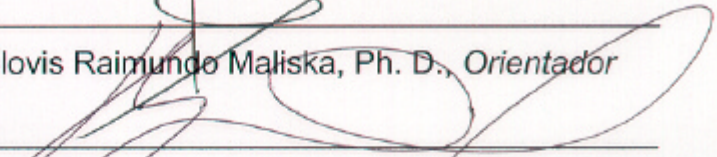
MESTRE EM ENGENHARIA

Especialidade Engenharia Mecânica e aprovada em sua forma final pelo Curso de

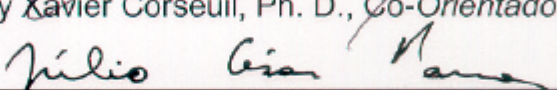
Pós-Graduação em Engenharia Mecânica



Prof. Clovis Raimundo Maliska, Ph. D., *Orientador*

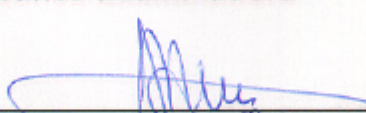


Prof. Henry Xavier Corseuil, Ph. D., *Co-Orientador*



Prof. Júlio Cesar Passos, Dr. Sci., *Coordenador*

Banca Examinadora



Prof. José Antônio Bellini da Cunha Neto, Dr., *Presidente*



Prof. Sergio Peters, Dr. Eng.



Prof. Marinho Bastos Quadri, Dr. Ing.

AGRADECIMENTOS

Aos professores Clovis Raimundo Maliska e Henry Xavier Corseuil pela valiosa e indispensável orientação e incentivo, que possibilitou o desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos do SINMEC, dos alunos da iniciação científica aos doutorandos, que deram mostras de companheirismo e contribuíram decisivamente para que os objetivos fossem alcançados.

À CAPES, que me confiou uma bolsa através desta universidade.

Aos meus pais e irmãs que conseguiram suportar a ausência e, principalmente a você Scheila, que no início deste trabalho não se importou de manter um namoro mesmo à distância, e não relevou este motivo para que o noivado fosse realizado. Agora, recém-casados, não encontro palavras que expressem a minha gratidão por sua companhia e confiança.

E, finalmente, a Deus que me deu forças e coragem para a realização desta dissertação.

*“Todas as substâncias são venenosas: não há uma que não seja.
A dose certa diferencia um veneno de um remédio.”*

Paracelsus
(1493-1541)

RESUMO

Este trabalho propõe um modelo com a respectiva solução numérica bidimensional para o problema do derramamento de contaminante 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 (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) 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 com diferentes permeabilidades sejam levadas em consideração.

ABSTRACT

The purpose of this work is to develop a two-dimensional numerical solution for groundwater systems, using a finite volume method with a first-order kinetics model, adapted to the Brazilian commercial gasoline (ethanol-amended), i.e., taking in account ethanol influence in the biodegradation of BTEX compounds and in the “co-solvency effect”. It’s also assumed that the hydrophobic organic compounds aqueous solubility increases log-linearly and the sorption phenomena (retard of plume) changing linearly with concentration. The transport equation is solved numerically for the dispersion, advection, sorption and biodegradation of the compounds BTEX and ethanol. It is also solved numerically the groundwater velocities using Darcy’s equations. A solution obtained in this way permits to consider heterogeneous permeability regions in the domain.

SIMBOLOGIA

Arábicos

\hat{n}	=	<i>Direção perpendicular ao contorno</i>
\dot{M}	=	<i>Fluxo de massa (MT^{-1})</i>
fa_{x_i}	=	<i>Fluxo advectivo em um dada direção i ($MT^{-1}L^{-2}$)</i>
fd_{x_i}	=	<i>Fluxo difusivo em um dada direção i ($MT^{-1}L^{-2}$)</i>
b	=	<i>Coefficiente experimental de sorção (-)</i>
B	=	<i>Termo fonte das equações de transporte (unidade de acordo com a equação)</i>
C	=	<i>Concentração (ML^{-3})</i>
C_f	=	<i>Concentração da fonte de contaminante (ML^{-3})</i>
C_o	=	<i>Concentração inicial do contaminante (ML^{-3})</i>
D	=	<i>Coefficiente de Dispersão (L^2T^{-1})</i>
f_1, f_2	=	<i>Fatores de correção (-)</i>
f_c	=	<i>Fração volumétrica do co-solvente na mistura de solventes binários (-)</i>
h	=	<i>Altura (L)</i>
H	=	<i>Profundidade do aquífero (L)</i>
K	=	<i>Condutividade Hidráulica (LT^{-1})</i>
k	=	<i>Permeabilidade absoluta (L^2)</i>
K_d	=	<i>Coefficiente de distribuição (L^3M^{-1})</i>
K_{ow}	=	<i>Coefficiente de partição octanol-água (-)</i>
$m_{dissol v}$	=	<i>Massa dissolvida (M)</i>
M_P	=	<i>Massa do volume (M)</i>
n	=	<i>Porosidade efetiva (-)</i>

$n_i, n_j =$	<i>Número de volumes nas direções x e y, respectivamente</i>
$P =$	<i>Pressão ($ML^{-1}T^{-2}$)</i>
$Pe =$	<i>Número de Peclet de concentração (-)</i>
$PVI =$	<i>Número de volumes porosos injetados (-)</i>
$R =$	<i>Fator de retardo (-)</i>
$R =$	<i>Diferença entre o máximo e o mínimo valor de uma função</i>
$S =$	<i>Massa de soluto adsorvida por unidade de massa seca do meio poroso (-)</i>
$S_m =$	<i>Solubilidade dos compostos hidrofóbicos na mistura binária de solventes (ML^{-3})</i>
$S_w =$	<i>Solubilidade dos compostos hidrofóbicos na água pura (ML^{-3})</i>
$t =$	<i>Tempo (T)</i>
$t_{1/2} =$	<i>Meia-vida do contaminante (T)</i>
$u, v =$	<i>Componentes da velocidade intersticial, nas direções x e y, respectivamente (LT^{-1})</i>
$u', v' =$	<i>Componentes da velocidade de Darcy, nas direções x e y, respectivamente (LT^{-1})</i>
$V =$	<i>Velocidade intersticial da água no meio poroso (LT^{-1})</i>
$V' =$	<i>Velocidade de Darcy (LT^{-1})</i>
$W =$	<i>Fluxo volumétrico (L^3T^{-1})</i>
$x, y, z =$	<i>Eixos coordenados cartesianos</i>

Gregos

$\bar{b} =$	<i>Aumento relativo de solubilidade dos compostos hidrofóbicos orgânicos com o aumento da fração de co-solvente (-)</i>
$a_L, a_T =$	<i>Dispersividades longitudinal e transversal (L)</i>
$a, b =$	<i>Coefficientes da função WUDS dependentes do número de Re (-)</i>
$\bar{a}_{xy}, \bar{b}_{xy},$ $\bar{a}_{yx}, \bar{b}_{yx} =$	<i>Fatores ponderadores que representam, fisicamente, o valor da dispersão transversal nas direções x e y (L^2T^{-1})</i>

$\mathbf{e} =$	<i>Critério de convergência (-)</i>
$f_p =$	<i>Grandeza calculada numericamente (concentração, pressão, etc.) no ponto P</i>
$l =$	<i>Coefficiente de decaimento de primeira ordem (T^{-1})</i>
$\mathbf{m} =$	<i>Viscosidade dinâmica ($ML^{-1}T^{-1}$)</i>
$\mathbf{r}_b =$	<i>Densidade do aquífero (ML^{-3})</i>
$\mathbf{r} =$	<i>Densidade (ML^{-3})</i>

Subscritos

$P =$	<i>Ponto central de um volume qualquer</i>
$e, w, n, s,$	<i>Denota a interface de um volume P qualquer, nas direções leste, oeste, norte, sul, à frente e atrás, respectivamente</i>
$f, b =$	
$E, W, N, S =$	<i>Pontos centrais dos volumes adjacentes ao volume P, que são leste, oeste, norte e sul, respectivamente</i>
$NE, SE, NW,$	<i>Pontos centrais dos volumes das coordenadas nordeste, sudeste, noroeste e sudoeste</i>
$SW =$	

Superscritos

$o =$	<i>Indica que a propriedade é avaliada no passo temporal anterior</i>
$k =$	<i>Número inteiro que indica o nível iterativo</i>

SUMÁRIO

1. Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Revisão Bibliográfica	5
1.2.1 A Problemática do Derramamento de Gasolina	5
1.2.2 Modelos de Simulação de Derramamento de Contaminantes Pesquisados	7
1.3 Contribuições	10
2. Considerações Físicas	11
2.1 Fundamentos da Biodegradação	11
2.1.1 Níveis de <i>pH</i> e Temperaturas Favoráveis à Biodegradação	13
2.1.2 Modelos de Biodegradação	14
2.2 Impacto dos Constituintes <i>Não-BTEX</i> nos Modelos	16
2.3 A Influência do Etanol na Biodegradação dos <i>BTEX</i>	16
2.4 O Efeito de Sorção – A Interação do Contaminante com o Solo	17
2.5 O Efeito de Co-solvência do Etanol na Gasolina	20
3. Formulação Matemática	22
3.1 Equações de Transporte	22
3.2 Condições Iniciais e de Contorno	25
3.3 Determinação do Campo de Velocidades	27
4. Formulação Numérica	30
4.1 Discretização da Equação de Transporte	30
4.2 Discretização da Equação da Quantidade de Movimento	46

4.3 Critério de Convergência	51
5. Resultados e Discussões	52
5.1 Validação Numérica	52
5.2 Validação Física	58
5.3 Simulação da Contaminação de um Aquífero Heterogêneo	61
5.4 Simulação de um Derramamento de Gasolina Acrescida de Álcool no Solo	67
6. Conclusões e Sugestões	73
7. Referências Bibliográficas	77
<i>Apêndice A – Parâmetros Físico-Químicos Necessários</i>	<i>86</i>
<i>Apêndice B – Considerações sobre as Velocidades Envolvidas no Escoamento em um Meio Poroso</i>	<i>97</i>
<i>Apêndice C – Dedução das Equações da Conservação da Massa e de Transporte de Solutos para Meios Porosos</i>	<i>102</i>

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1.1 – Exemplo de derramamento de gasolina</i>	<i>2</i>
<i>Figura 1.2 – Cenário de transporte de contaminantes</i>	<i>3</i>
<i>Figura 2.1 – Curvas representativas das linhas de frente, unidimensionais de uma fonte, comparando os processos de transporte: advecção e dispersão hidrodinâmica, com sorção e biodegradação</i>	<i>13</i>
<i>Figura 2.2 – Efeito de concentrações do etanol sobre a biodegradação aeróbia do benzeno ..</i>	<i>18</i>
<i>Figura 2.3 – O aumento da pluma de BTEX devido ao retardo na sua biodegradação, ocasionado pela presença do etanol</i>	<i>18</i>

<i>Figura 2.4</i> – Tipos de isotermas de sorção	19
<i>Figura 4.1</i> – Volume elementar e seus vizinhos. Situação bidimensional	31
<i>Figura 4.2</i> – Volume elementar e seus vizinhos. Os pontos <i>A</i> e <i>B</i> estão em destaque pois neles são avaliadas as propriedades	34
<i>Figura 4.3</i> – Gráfico que apresenta a variação dos fatores \bar{a}_{xy} e \bar{b}_{xy} em função da variação da dispersão D_{xy} na interface “ <i>se</i> ” da Figura 4.2, supondo que as interfaces “ <i>ne</i> ” e “ <i>e</i> ” apresentem a mesma dispersão transversal	36
<i>Figura 4.4</i> – Volume de controle de fronteira, com condição de contorno de derivada nula ...	41
<i>Figura 4.5</i> – Aquífero submetido a duas fontes de contaminação: (a) início da contaminação, as fontes não interagem entre si; (b) a contaminação da fonte à montante interfere na outra fonte, que pela Lei de Raoult passa a não dissolver massa; (c) a fonte à montante esgota-se, possibilitando que a fonte à jusante volte a contaminar; (d) as duas fontes se esgotam, e a contaminação residual é transportada e biodegradada no aquífero.	45
<i>Figura 4.6</i> – Volumes de controle para a pressão <i>P</i> e velocidades <i>u</i> e <i>v</i>	46
<i>Figura 4.7</i> – A fronteira heterogênea de um aquífero submetido a velocidade prescrita <i>u</i> na face	49
<i>Figura 5.1</i> – Comparação entre os resultados numéricos do presente trabalho e a solução analítica dada pela Eq. (5.2)	54
<i>Figura 5.2</i> – Giro da malha em 45°, para análise dos termos que contêm as derivadas cruzadas	54
<i>Figura 5.3</i> – Concentração ao longo da diagonal principal da Fig. 5.2. Comparação entre os resultados numéricos obtidos desprezando as derivadas cruzadas, a solução analítica e os resultados numéricos obtidos a partir da formulação proposta neste trabalho	56
<i>Figura 5.4</i> – Condições de contorno e parâmetros de transporte para o problema bidimensional analisado	56
<i>Figura 5.5</i> – Comparação entre as soluções analítica e numérica para o perfil de concentração longitudinal (<i>z</i> =0)	57
<i>Figura 5.6</i> – Comparação entre as soluções analítica e numérica para o perfil de concentração transversal (<i>x</i> =10m)	57
<i>Figura 5.7</i> – (a) Configuração “Five-Spot” típica; (b) Campo de velocidades da água subterrânea desta configuração	59

<i>Figura 5.8</i> – Concentração no poço produtor. As linhas cheia e tracejada representam os resultados numérico aqui obtidos, de uma injeção contínua e um pulso de 0,4 PVI, respectivamente, enquanto que os pontos são dados experimentais de SANTOS <i>et al.</i> (1992)	60
<i>Figura 5.9</i> – (a) Condições de contorno hidráulicas, e (b) Condições de contorno de concentração do problema de contaminação de aquífero heterogêneo analisado	63
<i>Figura 5.10</i> – Vetores velocidade para os casos de (a) permeabilidade próxima de zero e (b) permeabilidade 5.10^{-7} m^2 na região destacada do aquífero dado pela Figura 5.9, mantida a permeabilidade em 5.10^{-18} m^2 no restante do domínio	64
<i>Figura 5.11</i> – Concentração de poluente para os casos de (a) permeabilidade próxima de zero e (b) permeabilidade 5.10^{-7} m^2 na região destacada do aquífero dado pela Figura 5.9, para os tempos de 10, 30, 50, 60, 70 e 75 dias	66
<i>Figura 5.12</i> – Fluxo de massa dissolvida na fonte, comparando os casos em que a região central tem alta e baixa permeabilidade	67
<i>Figura 5.13</i> – Domínio físico do problema unidimensional de contaminação de benzeno acrescido de álcool	68
<i>Figura 5.14</i> – Gráficos da concentração adimensionalizada de benzeno e etanol em função da distância, para diversos tempos de simulação	71
<i>Figura 5.15</i> – Comparação da concentração adimensionalizada de benzeno, em função da distância, entre as formulações que desconsideram o etanol na gasolina e o modelo proposto neste trabalho, para um tempo de simulação de 320 dias	72

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 2.1</i> – Tipos de respiração aeróbio e anaeróbio envolvidos no metabolismo microbiano da matéria orgânica	12
<i>Tabela 3.1</i> – Designações comuns das diversas condições de contorno	27
<i>Tabela 5.1</i> – Dados usados na simulação do problema unidimensional	53
<i>Tabela 5.2</i> – Dados do experimento analisado em SANTOS <i>et al.</i> (1992).....	59

1. Introdução

1.1 Motivação

As duas maiores fontes abastecedoras de água para indústrias e cidades são as chamadas águas de superfície (rios, lagos, etc.) e aquíferos¹. Estes últimos, principalmente, tem sido contaminados freqüentemente devido a problemas decorrentes de vazamentos, derrames e acidentes durante a exploração, refinamento, transporte e operações de armazenamento do petróleo e seus derivados.

A Agência Ambiental Norte-Americana (EPA) estima que existam mais de 1,5 milhões de tanques subterrâneos de armazenamento de gasolina nos Estados Unidos, nos quais semanalmente, são encontrados mais de mil novos vazamentos (BRATBERG e HOPKINS, 1995). No Brasil existem, aproximadamente, 27.000 postos de gasolina (PETROBRÁS, 1995), dos quais a grande maioria surgiu na década de 70, quando houve um grande aumento do número de postos no país. Como a vida útil dos tanques de armazenamento, de aproximadamente 25 anos, está próxima do final, pode-se esperar um aumento da ocorrência de vazamentos nos postos do país (CORSEUIL e MARTINS, 1997). Em Joinville (SC), a prefeitura local realizou estudos com os 65 postos da cidade e constatou que somente um deles não continha algum tipo de contaminação do lençol freático (CADORIN, 1996).

Em contato com a água subterrânea, a gasolina se dissolve parcialmente, liberando os compostos chamados BTEX, que são os constituintes da gasolina que têm maior solubilidade em água, como hidrocarbonetos monoaromáticos, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (orto,

¹ AQUÍFERO é uma unidade geológica permeável saturada que pode deslocar quantidades significativas de água sob gradientes hidráulicas comuns. Classifica-se em CONFINADO, quando contém água subterrânea confinada sob pressão no meio de um material relativamente impermeável (também chamado de artesiano) e NÃO-CONFINADO, caracterizado por um lençol freático (superfície) no qual a pressão é igual à atmosfera.

meta e para). Por isso, estes contaminantes são os que primeiro irão atingir o lençol freático (CORSEUIL, 1992). Tais contaminantes são considerados substâncias perigosas por serem depressoras do sistema nervoso central e por causarem leucemia em exposições crônicas.

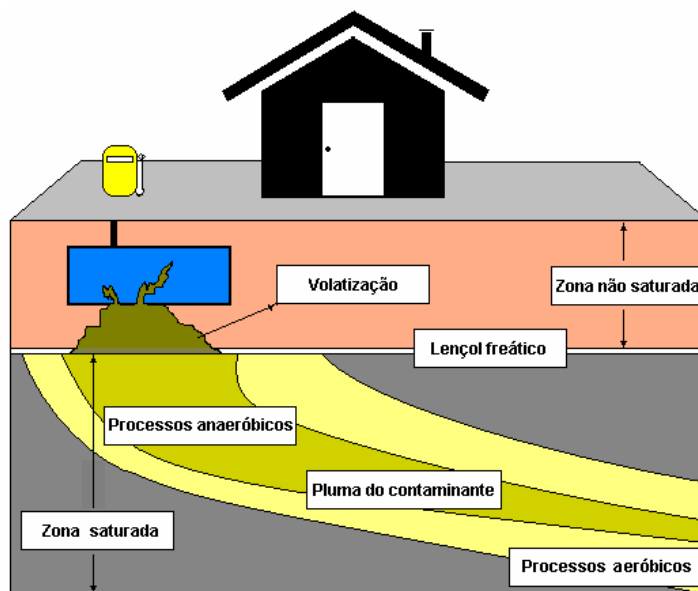


Figura 1.1 – Exemplo de derramamento de gasolina

Na tarefa de despoluir, uma grande variedade de processos físico-químicos e biológicos tem sido utilizados na remoção de hidrocarbonetos de petróleo puros e dissolvidos na água subterrânea. No entanto, os custos envolvidos são muito altos e, em alguns casos desnecessários, uma vez que a degradação natural dos compostos (reação bioquímica mediada por microorganismos que “consomem” o poluente) pode impedir a contaminação de águas efetivamente utilizadas por populações. Ou ainda, atividades de remediação de solos e aquíferos podem ser realizadas em posições e tempo inapropriados. É necessário, portanto, saber se a remediação natural ocorre ou não, ao nível desejado. Por isso surge a necessidade de ferramentas que auxiliem na tomada de decisões, quanto a ações corretivas em face de vazamentos iminentes. A construção de tais ferramentas requer a simulação do derramamento de gasolina e de seus compostos no lençol freático. A Figura 1.1 apresenta um exemplo de vazamento de gasolina,

focalizando alguns processos de transformação do poluente, como a volatilização na zona não saturada do solo, e os processos anaeróbicos e aeróbicos na zona saturada do solo.

Existem na literatura muitos modelos que fornecem soluções analíticas e numéricas para o problema mencionado anteriormente. No entanto, a gasolina comercializada no Brasil é bastante diferenciada da de outros países, pois, atualmente, é misturada com 24 % de álcool (etanol)², que pode causar um comportamento completamente diferente no deslocamento da pluma (FERNANDES e CORSEUIL, 1996). Isto quer dizer que experiências de remediação dos locais contaminados por derramamentos de gasolina no Brasil devem levar em conta a especificidade de sua gasolina, incluindo-se no processo de transporte o componente etanol.



Figura 1.2 – Cenário de transporte de contaminantes (NATIONAL GROUND WATER ASSOCIATION, 1995)

Embora se tenha o conhecimento dos complexos mecanismos de transporte de contaminante durante um derramamento de gasolina no solo, conforme apresenta a Figura 1.2, propõe-se, aqui, uma solução numérica bidimensional para o escoamento na região saturada do

² Em 1998 a Agência Nacional do Petróleo (ANP) permitiu a alteração do percentual do etanol na gasolina de 22 para 24 % (Decreto Lei no. 2607 de 15 de junho de 1998).

solo, conhecida como lençol freático. Experimentos comprovaram que, depois de 21 dias, foi encontrado apenas 7,7% da gasolina derramada na zona insaturada do solo (McKEE *et al.*, 1972). Isto justifica o fato de importantes algoritmos em uso mundialmente optarem pela simulação da zona saturada do solo, com resultados práticos importantes.

Por outro lado, a água subterrânea vem se constituindo como uma fonte alternativa de abastecimento doméstico e industrial. A Primeira Conferência Mundial de Água, realizada em Mar Del Plata, 1977, considerou que cerca de 70 % das cidades carentes de água potável no Terceiro Mundo poderiam ser abastecidas de forma mais barata e rápida, utilizando-se águas subterrâneas (REBOUÇAS, 1994)(CUSTÓDIO e LLAMAS, 1999). Merecem ser citados ao menos sete fatores de competitividade das águas subterrâneas (REVISTA CREA RJ, 1999):

- Volumes estocados muito grandes e velocidades de fluxo muito baixas (cm/dia), resultam em um manancial pouco afetado pelas variações sazonais.
- As águas subterrâneas encontram-se relativamente melhor abrigadas contra agentes potenciais ou efetivos de poluição, devido a proteção de uma zona de material rochoso não-saturado.
- Quando captadas de forma adequada, não tem custos de clarificação e entre outros.
- A forma de ocorrência extensiva possibilita sua captação nos locais onde são geradas as demandas.
- Os prazos de execução das obras de captação são relativamente curtos.
- Os investimentos, em geral, são relativamente pequenos.
- Os aquíferos não sofrem processos de assoreamento nem perdem grandes volumes de água por evaporação.

Devido à uma série de fatores que restringem a utilização de águas superficiais, bem como ao crescente aumento do custo do seu tratamento, a água subterrânea está se constituindo na alternativa mais viável aos usuários e tem apresentado uso crescente nos últimos tempos.

1.2 Revisão Bibliográfica

1.2.1 A Problemática do Derramamento de Gasolina

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). Nas últimas décadas, devido à escassez e ao alto custo do petróleo, alguns países do mundo, inclusive o Brasil, começaram a usar, como fonte alternativa, gasolina misturada com compostos oxigenados, tais como álcoois e éteres. Em 1979, a dependência brasileira em relação ao petróleo atingiu 37%. Esta crise estimulou a criação do Programa Nacional do Álcool – PROÁLCOOL, com o objetivo de substituir parcialmente a gasolina (MELO e PELIN, 1984).

Além disso, o uso da gasolina oxigenada tem se tornado um método padrão para reduzir a emissão de monóxido de carbono na atmosfera. A gasolina é oxigenada mais comumente a partir do Metil-Terc-Butil-Eter (MtBE) que, embora tenha apresentado baixa toxicidade, sua baixa biodegradação no subsolo e cheiro e gosto fortes, mesmo em concentrações da ordem de ppb (parte por bilhão), tornam este composto um sério contaminante da água subterrânea. Na Califórnia ele será proibido totalmente até o final de 2002. O etanol é o segundo composto oxigenado mais comum adicionado à gasolina, e tem emergido como o principal substituto do MtBE (SCHIRMER *et al.*, 1999).

A solubilidade dos hidrocarbonetos monoaromáticos denominados BTEX encontrados na gasolina poderá ainda ser maior se a gasolina for misturada com solventes orgânicos oxigenados, tais como álcool e éteres, como é o caso da gasolina comercial brasileira que é misturada com etanol, que é um cosolvente potencial (CORSEUIL e ALVAREZ, 1996). Ainda mais, o uso preferencial dos aceptores de elétrons disponíveis, como oxigênio e nitrato, pode diminuir a biodegradação da gasolina, permanecendo mais tempo no solo, ao passo que em altas concentrações o álcool pode intoxicar a comunidade microbiana (SCHIRMER *et al.*, 1999).

Derramamentos de petróleo ou seus derivados têm ocorrido com muita frequência tanto em solos, como em sistemas aquáticos em diversos países (THIEM *et al.*, 1994). Em um derramamento de gasolina, uma das principais preocupações é a contaminação de aquíferos que sejam usados como fonte de abastecimento de água para consumo humano. Dentre os BTEX, o benzeno é considerado o mais tóxico com padrão de potabilidade de 10 µg/l, segundo as normas do Ministério da Saúde. Nos Estados Unidos, país que já investiu bilhões de dólares na recuperação de solos e águas subterrâneas, está se chegando à conclusão de que a grande maioria dos locais contaminados não foi remediada aos níveis de potabilidade, e os benefícios esperados não estão correspondendo às expectativas da população (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1993). E o fator preocupante é que a ingestão direta da água não é a única rota possível de contaminação dos seres vivos, uma vez que é possível também se contaminar através da inalação e contato com a pele durante banho, contato da pele com o solo e inalação de contaminantes adsorvidos às partículas do solo (NATIONAL GROUND WATER ASSOCIATION, 1995).

As dificuldades tecnológicas e econômicas associadas à remediação de solos e aquíferos e a falta de critérios de qualidade ambiental que levem em consideração fatores específicos do local contaminado, têm dificultado tanto as ações dos órgãos de controle ambiental como a das partes responsáveis pela contaminação (CORSEUIL e MARTINS, 1997). Daí a importância de uma

ferramenta que auxilie na simulação e visualização do problema de contaminação de solos por NAPL (Non-Aqueous Phase Liquids).

Para estimar o comportamento da pluma de contaminante na água subterrânea é importante determinar como os vários processos físicos, químicos e biológicos interagem. A advecção e a dispersão irão transportar e espalhar, respectivamente, a pluma no meio poroso, portanto reduzindo a concentração, mas não a massa total no sistema. A sorção de constituintes dissolvidos irá distribuir espécies entre as fases sólida e aquosa, reduzindo a massa na solução. Contudo, a sorção tende a ser um processo reversível e não um mecanismo permanente de remoção. A biodegradação de compostos orgânicos a partir de populações microbianas nativas no subsolo é o processo que pode remover massa na solução, sem a extração física do contaminante do aquífero.

1.2.2 Modelos de Simulação de Derramamento de Contaminantes Pesquisados

O software “BIOSCREEN” (NEWELL *et al.*, 1996) é uma das ferramentas disponíveis para simulação de derramamento de contaminante. 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 que assume uma fonte plana vertical infinita de concentração constante (DOMENICO, 1987). Entende-se por decaimento aqui, a queda temporal da concentração do componente.

A simulação do transporte de contaminantes nas três dimensões é realizada em elementos finitos por BURNETT e FRIND (1987). O custo computacional para as três dimensões foi muito maior que aquele necessário para simular uma situação bidimensional, como era de se esperar.

A técnica de transformar a equação diferencial de transporte a partir da transformada de Laplace, e resolvê-la numericamente por elementos finitos é apresentada por SUDICK (1989). Esta técnica apresentou bons resultados, e pela inexistência da discretização temporal, os erros numéricos decorrentes desta discretização foram sensivelmente diminuídos.

A equação de advecção-dispersão foi resolvida analiticamente para avaliar o transporte transiente de soluto em um meio poroso bidimensional, isotrópico e semi-infinito, com um pulso de concentração injetado ao longo do escoamento em uma direção (LEIJ e DANE, 1990). A solução foi obtida com as transformadas de Fourier e Laplace.

CHEN *et al.* (1992) propõem um modelo unidimensional para a simulação da biodegradação e transporte de benzeno e tolueno na subsuperfície. Os processos modelados incluem troca de massa entre as fases constituintes (sólido, líquido, gás e biomassa), transporte advectivo e difusivo, e biotransformação, bem como a produção de biomassa microbiana. Neste trabalho, a importância da estimação precisa dos parâmetros microbianos é enfatizada.

Um trabalho claramente diferente dos anteriores é apresentado por STRACK (1992), que sugere um modelo “não-Fickniano” para a dispersão em meios porosos. Esta aproximação permite, pela eliminação da derivada segunda da equação de transporte, a solução de uma “frente” de contaminante.

A solução numérica do transporte de contaminantes miscíveis na água em meios porosos, a partir do método dos volumes finitos, usando “diagramas de Voronoi”, foi proposta por MALISKA e MALISKA Jr. (1994). A flexibilidade foi a principal característica deste modelo, uma vez que os volumes podem ser gerados de diferentes formas e tamanhos, adaptando-se ao reservatório de petróleo e aos poços.

A simulação da contaminação de solos e aquíferos a partir de NAPL (Non-Aqueous Phase Liquids), incluindo as três fases envolvidas no problema (água, NAPL e gás), pode ser feita a partir do “NAPL: Simulator Documentation” (GUARNACCIA *et al.*, 1997), que resolve numericamente por elementos finitos um conjunto de equações diferenciais parciais acopladas, que são as equações de balanço fundamentais e relações termodinâmicas.

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). Segundo PINDER (1973) este método, embora simples conceitualmente, mostrou-se “tedioso” para programar e inadequado para diversas situações práticas. O modelo acopla as equações da hidrodinâmica da água com as equações de transporte do soluto (KONIKOW e BREDEHOEFT, 1978).

Um modelo numérico foi desenvolvido para descrever a bioremediação de hidrocarbonetos na água subterrânea considerando degradação aeróbica (MUNOZ e IRARRÁZAVAL, 1998). O modelo resolve independentemente o transporte de três solutos (oxigênio, hidrocarbonetos e microorganismos) usando o Método das Características. As interações entre os três solutos, nas quais oxigênio e hidrocarbonetos são consumidos pelos microorganismos, são representados pela cinética de Monod, resolvendo pelo método de Runge-Kutta.

Muito recentemente, a Universidade de Waterloo desenvolveu o “BIONAPL”, que é um modelo numérico 3D em elementos finitos. Ele inclui a cinética multi-componente para a fase NAPL, a equação de transporte advectivo-difusivo em meios porosos e a biodegradação limitada a aceptores de elétrons (MOLSON, 1999).

1.3 Contribuições

Portanto, o interesse desta dissertação é propor um modelo de simulação numérica bidimensional para o escoamento na região saturada do solo, em volumes finitos, com modelo de biodegradação de 1a. ordem, adaptado para a situação da gasolina brasileira³, isto é, considerando a influência do etanol na biodegradação dos constituintes BTEX da gasolina e no efeito de co-solvência. O fenômeno de sorção (retardo da pluma) também é considerado no modelo. A equação de transporte resolvida numericamente, portanto, leva em consideração a dispersão, advecção, a 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, o que possibilita que escoamentos mais complexos, isto é, que envolvam bombeamentos e regiões com diferentes permeabilidades hidráulicas sejam consideradas.

Uma ferramenta desta natureza é de interesse tanto para as empresas que manipulam gasolina, bem como para o setor governamental, responsável por auditar e decidir sobre a questão de poluição de lençóis freáticos.

³ Entende-se aqui por gasolina brasileira a mistura de gasolina e álcool. Por isso este modelo pode simular também outros casos de transporte e transformação de dois contaminantes, em que um pode interferir ou não no processo de transformação (biodegradação) do outro.

2. Considerações Físicas

2.1 Fundamentos da Biodegradação

Antes da década de 80, muitos microbiologistas acreditavam que a vida abaixo dos primeiros poucos metros do solo era muito limitada ou até inexistente (BORDEN e BEDIENT, 1986). Estudos, a partir de novas técnicas, demonstraram que diversas populações microbianas estão presentes no subsolo e, aparentemente, a predominância é de bactérias (HIRSCH e RADES-ROHKOHL, 1983).

A habilidade dos microorganismos em degradar uma grande variedade de hidrocarbonetos é bem conhecida. Em amostras analisadas de água subterrânea de 12 diferentes aquíferos contaminados por hidrocarbonetos, foram encontradas bactérias em concentrações acima de 10^6 organismos/ml (LICTHFIELD e CLARK, 1973) consumindo o contaminante. Num derramamento de gasolina ocorrido no sul da Califórnia, foram encontrados 50.000 bactérias/ml, enquanto que locais não contaminados apresentavam apenas 200 organismos/ml (McKEE *et al.*, 1972). Acredita-se que as transformações mediadas por microorganismos são muito mais rápidas que a maioria das reações químicas ocorridas no lençol freático (MACKAY *et al.*, 1985).

Portanto, o processo de biodegradação é uma reação bioquímica que é mediada por microorganismos. Em geral, um composto orgânico é oxidado (perde elétrons) por um aceptor de elétrons, que é reduzido (ganha elétrons). O oxigênio comumente atua como aceptor de elétrons quando presente e a oxidação de compostos orgânicos com a redução do oxigênio molecular é chamado de respiração aeróbia heterotrófica. Foi observada por HUTCHINS *et al.* (1991) uma correlação entre oxigênio disponível e benzeno removido da água subterrânea contaminada. Os níveis de benzeno foram reduzidos de 0,760 para menos de 0,001 mg/l,

recirculando água oxigenada pela área contaminada. No entanto, quando o oxigênio não está presente, microorganismos podem usar compostos orgânicos ou ânions inorgânicos como aceptores de elétrons alternativos, condições estas chamadas de anaeróbias. A biodegradação pode ocorrer pela denitrificação, redução do ferro, redução do sulfato ou condições metanogênicas, conforme apresentado na Tabela 2.1 (BEDIENT *et al.*, 1994).

Tabela 2.1 – Tipos de respiração aeróbio e anaeróbio envolvidos no metabolismo microbiano da matéria orgânica.

Processo	Aceptor de Elétrons	Produtos Metabolizados	Energia Potencial Relativa
Respiração Aeróbia Heterotrófica	O ₂	CO ₂ , H ₂ O	Alta
Denitrificação	NO ₃ ⁻	CO ₂ , N ₂	↑
Redução do Ferro	Fe ³⁺	CO ₂ , Fe ²⁺	
Redução do Sulfato	SO ₄ ²⁻	CO ₂ , H ₂ S	
Metanogênese	CO ₂	CO ₂ , CH ₄	

São seis os requisitos básicos para a biodegradação (BEDIENT *et al.*, 1994):

1. A presença de organismos apropriados, capazes de degradar.
2. Fonte de energia.
3. Fonte de carbono.
4. Aceptor de elétrons (O₂, NO₃⁻, Fe³⁺, SO₄²⁻, CO₂).
5. Nutrientes (nitrogênio, fósforo, cálcio, etc.).
6. Condições ambientais aceitáveis (temperatura, pH, salinidade, etc.).

Muitos contaminantes podem ser biodegradados por microorganismos nativos no ambiente subterrâneo. Durante a biodegradação, os compostos BTEX são transformados em dióxido de carbono, metano e água, reduzindo a concentração (e a massa) e a velocidade do

contaminante relativas à advecção média do escoamento (WIEDEMEIER *et al.*, 1995), conforme mostra a Figura 2.1; destacando que a biodegradação é o único processo que efetivamente reduz a massa do contaminante. Observa-se que a pluma que envolve biodegradação é retardada e de amplitude menor, quando comparada às que não apresentam este fenômeno.

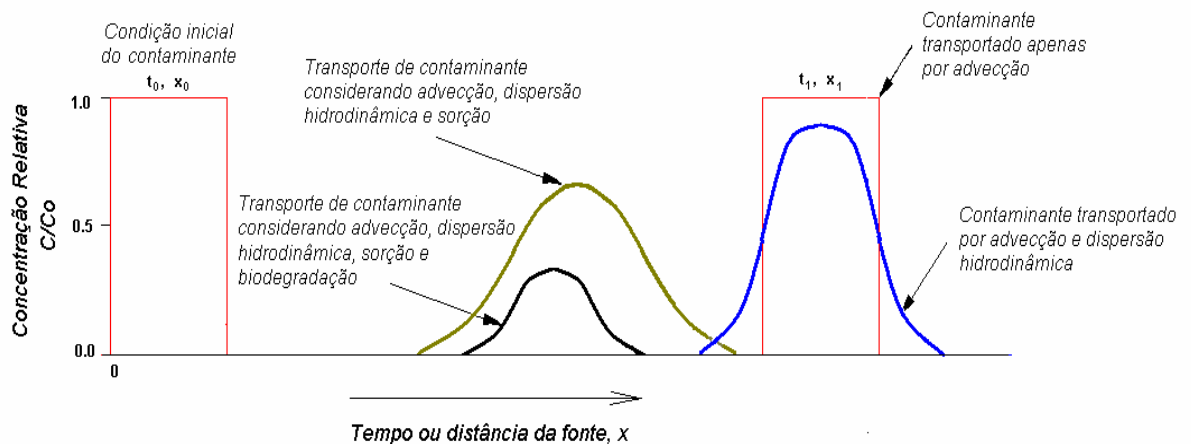


Figura 2.1 – Curvas representativas das linhas de frente, unidimensionais de uma fonte, comparando os processos de transporte: advecção e dispersão hidrodinâmica, com sorção e biodegradação

2.1.1 Níveis de pH e Temperaturas Favoráveis à Biodegradação

A maioria dos microorganismos desenvolve-se melhor em uma estreita faixa de pH , nos valores próximos da neutralidade, isto é, de 6 a 8 (LAGREGA *et al.*, 1994). A temperatura do meio é, também, outro importante fator para o crescimento e atividade dos microorganismos, pois o metabolismo da população subterrânea acelera com o aumento da temperatura até um valor ótimo onde o crescimento é máximo. Muitas das bactérias presentes no meio subterrâneo operam mais eficientemente na faixa de 20 a 40 °C e esta é a faixa de temperatura de muitos ambientes naturais (CHAPELLE, 1992).

2.1.2 Modelos de Biodegradação

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

$$\frac{dC}{dt} = -IC \quad (2.1)$$

onde C é a concentração biodegradada e I é o coeficiente de decaimento de primeira ordem, que é um valor importante quando se deseja determinar a meia-vida do constituinte, dado por

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{I} \quad (2.2)$$

onde $t_{1/2}$ é a meia-vida do constituinte. Na literatura encontra-se um grande número de estudos para a determinação da meia-vida de muitos compostos orgânicos encontrados em águas subterrâneas.

Em alguns casos pode-se assumir que a cinética de biodegradação microbiana é rápida em comparação com o transporte de oxigênio, e que o crescimento de microorganismos e a utilização de oxigênio e compostos orgânicos no subsolo pode ser simulada com uma reação instantânea entre o contaminante orgânico e o oxigênio. Este é o chamado *modelo de reação instantânea* (BORDEN e BEDIENT, 1986), que assume que a razão da utilização do contaminante e oxigênio é muito alta e que o tempo requerido para mineralizar o contaminante é muito baixo, ou quase instantâneo. Usando o oxigênio como um aceptor de elétrons, por exemplo, a biodegradação é calculada usando as seguintes expressões

$$C(t+1) = C(t) - \frac{O(t)}{F} \quad (2.3)$$

sendo que,

$$O(t+1) = 0, \text{ e } C(t) > \frac{O(t)}{F}$$

onde

$$O(t+1) = O(t) - C(t)F \quad (2.4)$$

Assumindo que,

$$C(t+1) = 0, \text{ onde } O(t) > C(t)F$$

onde $C(t)$, $C(t+1)$, $O(t)$, $O(t+1)$ são as concentrações de contaminante e oxigênio, respectivamente, nos tempos t e $t+1$, e F a taxa de oxigênio consumida pelo contaminante.

O modelo de reação instantânea tem a vantagem de não requerer dados cinéticos, contudo, é limitado a situações onde os compostos orgânicos são rapidamente biodegradados e a velocidade do escoamento da água subterrânea é baixa (RIFAI *et al.*, 1998).

Um terceiro modelo de degradação que merece citação, é o *modelo cinético de Monod*, que faz distinção entre compostos orgânicos de diferentes potenciais de biodegradação. Este modelo é numericamente mais complexo para simular, requer uma quantidade enorme de dados de campo, e, principalmente, pouco trabalho tem sido feito aplicando-o em situações práticas (RIFAI e BEDIANT, 1990).

Enfim, em uma situação prática quando a fonte de contaminante (*benzeno*, por exemplo) for removida da zona insaturada do solo, a biodegradação no aquífero irá eliminá-lo totalmente da água subterrânea em um determinado tempo (DAVIS *et al.*, 1994), ao contrário do que tem sido veiculado por fundações de Meio Ambiente que afirmam que a poluição do lençol freático pode comprometer a qualidade da água por “milhares” de anos (JORNAL A NOTÍCIA, 1999).

2.2 Impacto dos Constituintes Não-BTEX nos Modelos

Os compostos BTEX constituem apenas um pequeno percentual na massa total da gasolina. Contudo, a pluma de gasolina será dominada pelos componentes BTEX, porque eles tem altíssima solubilidade em relação às frações de massa orgânica nas misturas deste combustível (RIFAI *et al.*, 1998). Em outras palavras, muitos dos constituintes *Não-BTEX* da gasolina são praticamente insolúveis, gerando-se plumas que são dominadas pelos compostos BTEX.

É demonstrado por RIFAI *et al.* (1998) que a solubilidade efetiva dos compostos BTEX tem assumido valores de 68 a 95% da solubilidade efetiva de todos os constituintes na água. Então, os constituintes *Não-BTEX* representam uma pequena porção da massa dissolvida, e em conseqüência, é de se esperar que pouco influenciem no transporte dos BTEX, embora se tenha o conhecimento de que os *Não-BTEX* também necessitam dos aceptores de elétrons para a sua biodegradação.

2.3 A Influência do Etanol na Biodegradação dos BTEX

Embora não se tenha encontrado nos trabalhos pesquisados modelos que simulassem a presença de dois contaminantes, como etanol e compostos BTEX, o caso da gasolina comercial brasileira, há trabalhos que comprovam a preferência da degradação do composto oxigenado adicionado à gasolina por parte dos microorganismos, retardando a degradação dos compostos BTEX.

Neste sentido, HUBBARD *et al.* (1994) realizou uma experiência com três tipos de combustíveis: (1) 100% gasolina – para o controle, (2) 10% MtBE e 90% gasolina e (3) 85% metanol e 15% gasolina, que foram adicionados à água subterrânea. Ao final de 16 semanas de experimento, 93% e 88% dos BTEX foram degradados no controle e na pluma de gasolina com

MtBE, respectivamente, ao passo que apenas 69% dos BTEX na pluma de metanol com gasolina desapareceu.

Concordando com a experiência anterior, foi comprovado por SANTOS (1996), que há preferencialmente a degradação do etanol por parte dos microorganismos, retardando a degradação dos compostos BTEX, conforme ilustra a Figura 2.2 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.

Por outro lado, experimentalmente têm-se evidências de que a pluma de BTEX só começa a degradar quando a concentração do etanol fica abaixo de um determinado valor. Tal valor ainda é incerto, mas encontram-se em estado adiantado as pesquisas nesta área. A Figura 2.3 sintetiza e ilustra os fenômenos de biodegradação dos BTEX com e sem a adição do etanol. Percebe-se que há um aumento no comprimento da pluma de BTEX quando o álcool é adicionado à gasolina.

2.4 O Efeito de Sorção – A Interação do Contaminante com o Solo

Os processos de sorção podem ser divididos em adsorção e absorção. O primeiro refere-se ao acúmulo de contaminante na superfície do sólido (solo), enquanto a absorção implica na maior ou menor penetração no sólido pelo contaminante. A hidrofobicidade dos compostos contaminantes orgânicos na água justifica a sua acumulação na interface sólido-água (BEDIENT *et al.*, 1994). Na realidade, MACKAY *et al.* (1985) afirma que a tendência observada em diversos estudos de campo, é que muitos compostos hidrofóbicos sejam altamente retardados (sorvidos).

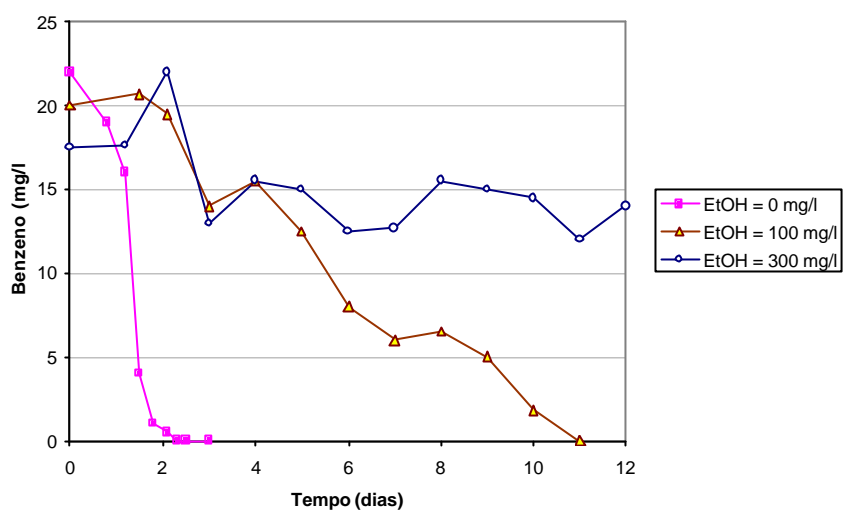


Figura 2.2 – Efeito de concentrações do etanol sobre a biodegradação aeróbia do benzeno

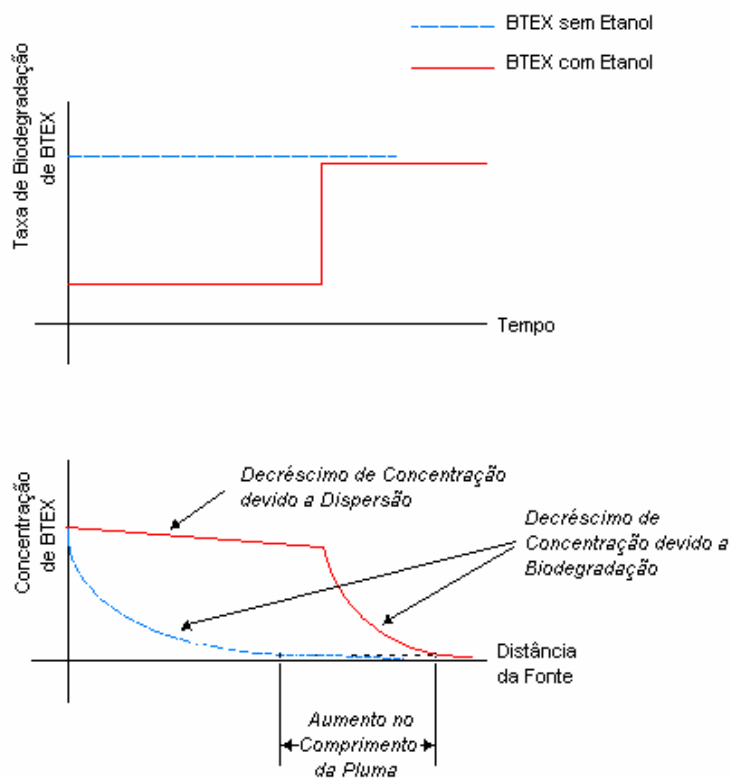


Figura 2.3 – O aumento da pluma de BTEX devido ao retardo na sua biodegradação, ocasionado pela presença do etanol (AMERICAN METHANOL INSTITUTE, 1998)

A sorção é determinada experimentalmente pela medida da distribuição 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

$$S = K_d C^b \quad (2.5)$$

onde K_d é o coeficiente de distribuição e b é um coeficiente obtido experimentalmente. A Figura 2.4 apresenta exemplos de esquemas de sorção fenomenologicamente diferentes. Se $b = 1$, a Eq. (2.5) é conhecida como isoterma linear.

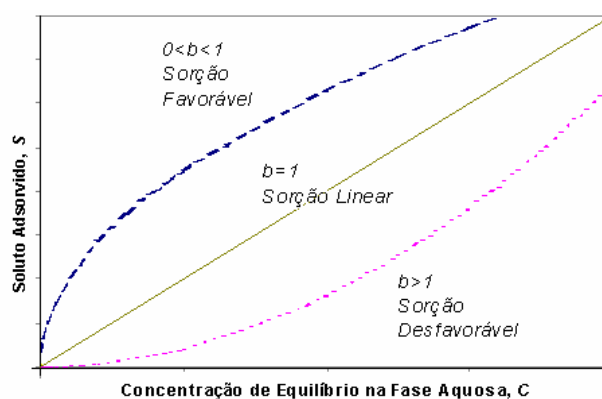


Figura 2.4 –Tipos de isotermas de sorção

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). A partir de experiências de campo, KARICKHOFF *et al.* (1979) constataram que as isotermas de sorção foram praticamente lineares para grande faixa de concentração de poluentes hidrofóbicos em sedimentos naturais. Além disso, a opção por este modelo de sorção reduz substancialmente a

complexidade numérica, uma vez que desta forma elimina-se qualquer possibilidade de não-linearidades no problema, que demandariam atualização constante dos coeficientes, para cada nível temporal. Contudo, foi afirmado por WEBER Jr *et al.* (1991) e MACKAY *et al.* (1985) que nenhum modelo, linear ou não, tem demonstrado ser capaz de descrever fielmente este fenômeno, sob diferentes condições, sem pelo menos uma recalibração dos parâmetros.

2.5 O Efeito de Co-solvência do Etanol na Gasolina

A solubilidade¹ 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). A co-solvência, portanto, é definida como o fenômeno químico onde um composto químico dissolvido na água aumenta a solubilidade de um segundo composto, devido a alta solubilidade do segundo composto no primeiro.

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-*

¹ A solubilidade representa um a distribuição de equilíbrio de um soluto entre a água e a fase sólida (YALKOWSKY e BANERJEE, 1992). Na natureza existem outras propriedades de equilíbrio, que representam uma relação entre a água e outras fases. Por exemplo, a bioconcentração pode ser definida como um equilíbrio entre espécies biológicas e a água, e a sorção pode freqüentemente ser modelada com uma distribuição entre a matriz sólida e água.

linearmente com o aumento da fração volumétrica dos solventes orgânicos completamente miscíveis na água, numa mistura binária. Esta relação pode ser expressa matematicamente como (YALKOWSKY e ROSEMAN, 1981)

$$\log(S_m) = \log(S_w) + f_c \bar{b} \quad (2.6)$$

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{b} 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)

$$\bar{b} = 1.02 \log(K_{ow}) - 1.52 \quad (2.7)$$

onde K_{ow} é o coeficiente de partição octanol-água, que 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).

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 para o etanol.

Propõe-se aqui uma formulação matemática que será resolvida numericamente. Tal metodologia, além de permitir considerar as heterogeneidades no modelo, permite tratar a fonte de contaminação como fisicamente o é, um termo fonte para a equação diferencial. Todas as soluções analíticas pesquisadas trazem a “informação” da fonte de contaminação para a equação diferencial como uma condição de contorno, o que implica na impossibilidade da visualização da dispersão (dispersão hidrodinâmica + difusão molecular) a montante, que em alguns casos, embora assumindo valores pequenos, não pode ser desprezada. A solução numérica aqui proposta também permite a solução de problemas físicos que apresentem mais de uma fonte de contaminação no domínio analisado. Estes fatores justificaram a escolha do método numérico.

3.1 Equações de Transporte

Os principais processos de transporte de solutos em águas subterrâneas incluem advecção, difusão, dispersão, adsorção, biodegradação e reação química. Advecção é o movimento de contaminantes causado pelo escoamento da água no meio poroso. Difusão é um processo de transporte molecular de massa no qual o soluto move-se de regiões de maior concentração para regiões de menor concentração. Dispersão é o processo que descreve a micro-advecção nos poros e depende do meio poroso, principalmente da sua tortuosidade. Adsorção é caracterizada pelo retardo criado a partir da retenção de contaminantes orgânicos na fase representada pela matriz sólida. Já a biodegradação representa a transformação de certos orgânicos em dióxido de carbono e água na presença de microorganismos no subsolo.

A advecção, neste caso, representa o movimento de um contaminante com o escoamento da água subterrânea, na velocidade intersticial do meio poroso definida por

$$V_i = -\frac{K}{n} \frac{\partial h}{\partial x_i} \quad (3.1)$$

que é igual a velocidade de Darcy ($K \nabla h / \nabla x_i$) dividida pela porosidade efetiva, n (BEDIENT *et al.*, 1994). Ainda, K é a condutividade hidráulica, h é a altura, e x é a distância longitudinal nesta direção. O fluxo advectivo de massa é dado por

$$fa_{x_i} = V_i C \quad (3.2)$$

onde C é a concentração de etanol ou BTEX.

Difusão, como já foi mencionado, é um processo causado pelo gradiente de concentração. O transporte difusivo pode ocorrer na ausência de velocidade. O transporte no subsolo devido à difusão, pode ser descrito pela primeira Lei de Fick da difusão, dada por

$$fd_{x_i} = -D \frac{\partial C}{\partial x_i} \quad (3.3)$$

onde fd_{x_i} é o fluxo difusivo de massa na direção i , D é o coeficiente de difusão (ou dispersão) e $\nabla C / \nabla x_i$ é o gradiente de concentração nesta mesma direção.

O ponto inicial no desenvolvimento de equações diferenciais para descrever o transporte de solutos em meios porosos é considerar a conservação de soluto em um volume elementar fixo no domínio do escoamento. Em forma literal, esta equação é dada por

$$\begin{bmatrix} \text{Fluxo de} \\ \text{massa que} \\ \text{entra no} \\ \text{volume} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{Fluxo de} \\ \text{massa que} \\ \text{sai do} \\ \text{volume} \end{bmatrix} \pm \begin{bmatrix} \text{Perda ou} \\ \text{ganho de} \\ \text{massa devido} \\ \text{a reações} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Taxa de} \\ \text{variação de} \\ \text{massa no} \\ \text{volume} \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

Os processos físicos que controlam o fluxo de massa que entra e sai do volume elementar são advecção e a dispersão hidrodinâmica. A perda ou ganho de massa de soluto no volume elementar pode ocorrer como um resultado de reações químicas, bioquímicas ou decaimento radioativo. A principal equação diferencial que descreve o transporte de elementos reativos dissolvidos em um meio poroso saturado está deduzida no Apêndice C, e é dada por

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\mathbf{r}C) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\mathbf{r}D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i}(\mathbf{r}C V_i) - \mathbf{I} \mathbf{r} \left(C + \frac{\mathbf{r}_b}{n} S \right) + \\ - \frac{\mathbf{r}_b}{n} \frac{\partial}{\partial t}(\mathbf{r}S) + \frac{W \mathbf{r}}{n \Delta x \Delta y \Delta z} \left[C + \frac{\mathbf{r}_b}{n} S \right] \end{aligned} \quad (3.5)$$

onde D_{ij} é o tensor dispersão, \mathbf{I} é o coeficiente de decaimento de 1a. ordem, \mathbf{r}_b a densidade do aquífero, n a porosidade, W o fluxo volumétrico (função de x e y), e S é a massa de soluto adsorvida por unidade de massa seca do meio poroso, que pode ser calculada, conforme visto anteriormente, a partir da isoterma de Freundlich, por

$$S = K_d C^b \quad (3.6)$$

onde K_d é o coeficiente de distribuição e b é um coeficiente obtido experimentalmente. Se $b = 1$ (hipótese assumida neste trabalho, e justificada no capítulo anterior), a Eq. (3.6) é conhecida como isoterma linear. Substituída na Eq. (3.5), obtém-se a equação de transporte,

$$\frac{\partial(\mathbf{r}C)}{\partial t} = \frac{1}{R} \left[\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\mathbf{r}D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial(\mathbf{r}C V_i)}{\partial x_i} \right] - \mathbf{I} \mathbf{r} C + \frac{W \mathbf{r} C}{n \Delta x \Delta y \Delta z} \quad (3.7)$$

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

$$R = 1 + \frac{r_b}{n} K_d \quad (3.8)$$

Valores típicos para as variáveis das expressões acima, podem ser encontradas no Apêndice A.

3.2 Condições Iniciais e de Contorno

A solução de qualquer equação diferencial dependente do tempo (transiente) requer a especificação de condições na fronteira do sistema estudado (condições de contorno) e as condições de início do processo físico (condições iniciais). A definição precisa das condições de contorno e iniciais é a parte mais importante para o processo de modelamento do transporte de soluto e escoamento de águas subterrâneas (WIEDEMEIER *et al.*, 1995).

As condições iniciais para o transporte de soluto são usadas para especificar a concentração do soluto, C , no sistema no instante que o modelo de simulação inicia, isto é, em $t = 0$, e são dadas por

$$C(x, y, 0) = 0 \quad (3.9)$$

ou

$$C(x, y, 0) = C_o(x, y) \quad (3.10)$$

onde $C_o(x, y)$ é a concentração inicial de contaminante. A Eq. (3.9) é usada como condição inicial para sistemas ainda não contaminados, enquanto que a Eq. (3.10) representa aqueles que já possuem alguma contaminação dissolvida.

É claro que se torna desnecessário definir as condições iniciais quando for desejado a solução de regime permanente, como é o caso da solução para o escoamento, conforme proposto neste trabalho, uma vez que a solução de regime permanente só depende das condições de contorno.

As condições de contorno, por sua vez, são expressões matemáticas que especificam a variável dependente (velocidade ou concentração de contaminante) ou fluxo (derivada velocidade ou concentração de contaminante) nos contornos do domínio. As condições de contorno são usadas para incluir os efeitos do sistema hidrogeológico externo da área modelada no sistema modelado. Três tipos de condições de contorno geralmente são utilizadas para descrever o escoamento de água subterrânea e transporte de soluto. A Tabela 3.1 apresenta as designações comuns das diversas condições de contorno. Na Tabela 3.1, V é a velocidade intersticial¹, C a concentração do contaminante, \hat{n} a direção perpendicular ao contorno e c é uma constante².

¹ No problema resolvido neste trabalho, o campo de velocidades não será dependente do tempo, pois as equações do movimento para meios porosos (Darcy) aplicam-se, em geral, para situações de regime permanente. Logo, a Tabela 3.1 apresenta a condição de contorno de velocidade dependente do tempo por completeza.

² É sempre conveniente numa resolução numérica, nos problemas como os estudados aqui, quando estiver envolvida a advecção, atribuir o valor da função f (concentração, por exemplo) igual a zero ou outro valor esperado numa posição à montante, isto é, a um ponto suficientemente distante da fonte. E, nas outras direções, isto é, a jusante e na direção transversal, é aceitável supor uma condição de contorno “fraca” do tipo $\partial f / \partial \hat{n} = 0$, onde a física do problema se encarrega de atribuir um valor da função f no contorno. É claro que se trata de uma hipótese admitir derivada nula, no entanto, pode-se cometer, desta forma, um erro muito menor que fixar o valor de uma função desconhecida no ponto.

Tabela 3.1 – Designações comuns das diversas condições de contorno (WIEDEMEIER *et al.*, 1995)

Condições de Contorno	Tipo de Contorno	Nome Formal	Descrição Matemática Geral	
			Escoamento de Água Subterrânea	Transporte de Contaminante
Velocidade ou Concentração especificadas	Tipo Um	Dirichlet	$V = f(x, y, t)$	$C = f(x, y, t)$
Fluxo Especificado	Tipo Dois	Neumann	$\frac{\partial V}{\partial \hat{n}} = f(x, y, t)$	$\frac{\partial C}{\partial \hat{n}} = f(x, y, t)$
Velocidade ou Concentração dependentes do fluxo	Tipo Três (condição de contorno mista)	Cauchy	$\frac{\partial V}{\partial \hat{n}} + cV = f(x, y, t)$	$\frac{\partial C}{\partial \hat{n}} + cC = f(x, y, t)$

3.3 Determinação do Campo de Velocidades

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 bidimensional da água subterrânea, que será utilizado na determinação dos campos de concentração. Considera-se também importante a determinação do campo de velocidades, uma vez que quando existir um bombeamento de água subterrânea e regiões de diferentes permeabilidades, o campo de velocidades, que poderia estar sendo considerado unidimensional, que é a hipótese adotada pela maioria dos modelos pesquisados, alterar-se-á consideravelmente.

Em um meio poroso, a velocidade de escoamento é proporcional ao gradiente de pressão e é dada pela chamada Lei de Darcy ³ (BEJAN, 1995). A equação para o caso monofásico e meio isotrópico é dada por

$$\vec{V}' = -\frac{k}{\mathbf{m}} \nabla P \quad (3.11)$$

onde k é a permeabilidade absoluta e \mathbf{m} é a viscosidade. Assim, para um problema bidimensional, as expressões para as velocidades de Darcy u' e v' são dadas por

$$u' = -\frac{k}{\mathbf{m}} \frac{\partial P}{\partial x} \quad (3.12)$$

$$v' = -\frac{k}{\mathbf{m}} \frac{\partial P}{\partial y} \quad (3.13)$$

Para meios anisotrópicos, a equação de Darcy pode se escrita como (DULLIEN, 1992):

$$V_i' = -\frac{1}{\mathbf{m}} \left(k_{i1} \frac{\partial P}{\partial x_1} + k_{i2} \frac{\partial P}{\partial x_2} + k_{i3} \frac{\partial P}{\partial x_3} \right) \quad (3.14)$$

onde $i = 1, 2$ e 3 representam, respectivamente, as coordenadas x, y e z , e o tensor permeabilidade de segunda ordem, k_{ij} , é assumido na teoria clássica como simétrico (BEAR, 1972), embora seja

³ A Lei de Darcy representa uma relação linear entre a velocidade de escoamento e o gradiente de pressão. Qualquer desvio deste tipo de relação origina os escoamentos "não-Darcinianos", que pode ser ocasionado por escoamentos de alta velocidade, efeitos moleculares e iônicos ou comportamento *não-Newtoniano* do fluido. O tratamento neste caso é obter curvas heurísticas, isto é, propor curvas cujos coeficientes são determinados experimentalmente, que relacionem o gradiente de pressão e a velocidade. Tal procedimento foi realizado por Forchheimer em 1901, que sugeriu que para altas velocidades deve ser incluído um termo de segunda ordem na equação da velocidade (SCHEIDEGGER, 1960). Experimentos demonstram que a Lei de Darcy só é válida para escoamentos laminares. Neste caso, sua utilização é recomendada para valores de Re (Reynolds) abaixo de 1, e em casos excepcionais, até 10 (BEDIENT *et al.*, 1994).

comprovado em (LIU, 1980), que não são todos os materiais que apresentam estas características. Neste trabalho considerar-se-á apenas meios isotrópicos, e neste caso a permeabilidade absoluta será assumida como sendo um tensor de ordem zero (um escalar), podendo assumir valores distintos em determinados volumes, isto é, o meio poderá ser heterogêneo com respeito a permeabilidade, o que acontece fisicamente quando existir um ente rochoso, por exemplo, dentro do domínio analisado.

Na realidade, a solução hidrodinâmica em meios porosos proposta neste trabalho é similar a solução da equação da condução de calor. Isto porque, quando as expressões da velocidade dadas pelas equações Eq. (3.12) e (3.13) forem substituídas na equação da conservação da massa, chega-se a

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mathbf{rk}}{\mathbf{m}} \frac{\partial P}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\mathbf{rk}}{\mathbf{m}} \frac{\partial P}{\partial y} \right) - \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} = 0 \quad (3.15)$$

que, na realidade, agora é uma equação para a pressão. Comparando com a equação da condução do calor,

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\mathbf{k} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mathbf{k} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + q''' = 0 \quad (3.16)$$

percebe-se que uma analogia entre as duas expressões pode ser obtida, do tipo

$$u = -\frac{k}{\mathbf{m}} \frac{\partial P}{\partial x} \quad q_x = -\mathbf{k} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (3.17)$$

$$v = -\frac{k}{\mathbf{m}} \frac{\partial P}{\partial y} \quad q_y = -\mathbf{k} \frac{\partial T}{\partial y} \quad (3.18)$$

onde a similaridade é de k/\mathbf{m} com \mathbf{k} , \vec{V} com \vec{q} , e P com T , e reconhecer uma analogia desta natureza é interessante, pois um modelo físico pode aplicar-se, apropriadamente, para o estudo de problemas de natureza física completamente diferentes, desde que apresentem uma similaridade.

4. Formulação Numérica

A metodologia numérica adotada aqui é a dos volumes finitos. Embora não se tenha encontrado nos trabalhos pesquisados nenhum modelo que tenha resolvido algum problema de derramamento de contaminantes em águas subterrâneas com tal metodologia, justifica-se a escolha porque se trata de um técnica numérica largamente empregada em problemas de escoamentos de fluidos, e portanto, nada mais próprio que utilizá-la aqui. Trabalhos como o de MALISKA e MALISKA Jr. (1994), que resolvem o problema da dispersão de um traçador¹ em água escoando em um meio poroso, suportam a escolha.

A equação de transporte e as equações para a velocidade serão discretizadas para uma malha cartesiana igualmente espaçada de $n_i \times n_j$ volumes, onde n_i e n_j são, respectivamente, o número de volumes nas direções x e y . Na verdade, a equação de transporte, quando discretizada, servirá como transporte de contaminante (BTEX) e do álcool (etanol).

4.1 Discretização da Equação de Transporte

Conforme apresentado no capítulo anterior, a Eq. (3.7) é a equação diferencial de transporte, dada em notação indicial, para o problema estudado neste trabalho, e é reproduzida novamente aqui.

$$\frac{\partial(\mathbf{r}C)}{\partial t} = \frac{1}{R} \left[\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\mathbf{r}D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial(\mathbf{r}CV_i)}{\partial x_i} \right] - \mathbf{I}rC + \frac{W\mathbf{r}C}{n\Delta x\Delta y\Delta H} \quad (4.1)$$

¹ Traçador é um composto utilizado para marcar uma fase num sistema, a fim de acompanhar a evolução desta fase no espaço.

É prática dos volumes finitos obter a aproximação numérica da equação diferencial a partir de sua integração no volume de controle elementar apresentado na Figura 4.1.

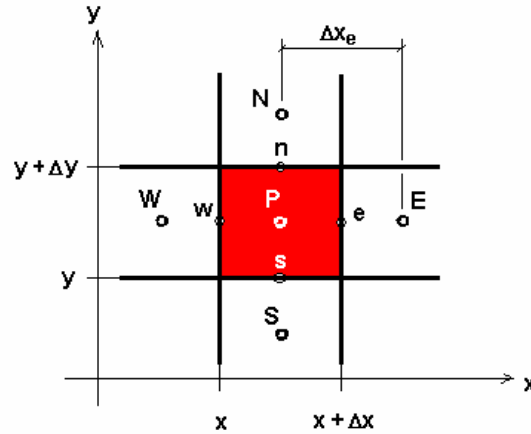


Figura 4.1 – Volume de controle elementar e seus vizinhos. Situação bidimensional.

Portanto, integrando a Eq. (4.1) no tempo e no espaço, conforme proposto por MALISKA (1995), na forma

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \int_s^n \int_b^f \left\{ \frac{1}{R} \left[\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\mathbf{r} D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial (\mathbf{r} C V_i)}{\partial x_i} \right] - \mathbf{I} \mathbf{r} C + \frac{W \mathbf{r} C}{n \Delta x \Delta y \Delta H} \right\} dz \cdot dy \cdot dx \cdot dt =$$

$$= \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \int_s^n \int_b^f \left(\frac{\partial (\mathbf{r} C)}{\partial t} \right) dz \cdot dy \cdot dx \cdot dt \quad (4.2)$$

chega-se a

$$\left[\left(\mathbf{r} \frac{D_{xx}}{R} \frac{\partial C}{\partial x} + \mathbf{r} \frac{D_{xy}}{R} \frac{\partial C}{\partial y} \right)_e - \left(\mathbf{r} \frac{D_{xx}}{R} \frac{\partial C}{\partial x} + \mathbf{r} \frac{D_{xy}}{R} \frac{\partial C}{\partial y} \right)_w - \mathbf{r} \frac{u}{R} \Big|_e C_e + \mathbf{r} \frac{u}{R} \Big|_w C_w \right] \Delta H \cdot \Delta y \cdot \Delta t +$$

$$+ \left[\left(\mathbf{r} \frac{D_{yx}}{R} \frac{\partial C}{\partial x} + \mathbf{r} \frac{D_{yy}}{R} \frac{\partial C}{\partial y} \right)_n - \left(\mathbf{r} \frac{D_{yx}}{R} \frac{\partial C}{\partial x} + \mathbf{r} \frac{D_{yy}}{R} \frac{\partial C}{\partial y} \right)_s - \mathbf{r} \frac{v}{R} \Big|_n C_n + \mathbf{r} \frac{v}{R} \Big|_s C_s \right] \Delta H \cdot \Delta x \cdot \Delta t +$$

$$- \left(\mathbf{I} \mathbf{r} - \frac{W \mathbf{r}}{n \Delta x \Delta y \Delta H} \right) C_P \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta H \cdot \Delta t = (\mathbf{r} C_P - \mathbf{r}^o C_P^o) \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta H \quad (4.3)$$

onde o superíndice o indica a utilização do valor da grandeza no passo temporal anterior.

A avaliação das derivadas cruzadas nos pontos e , w , n e s , dar-se-á por aproximações do tipo diferenças centrais (que são aproximações de primeira ordem, com erro de truncamento de segunda ordem), enquanto que a avaliação das funções e suas outras derivadas nestes mesmos pontos, dar-se-á pela função de interpolação WUDS (*Weighted Upstream Differencing Scheme*) proposta por RAITHBY e TORRANCE (1974), que define, por exemplo para o ponto e

$$C_e = \left(\frac{1}{2} + \mathbf{a}_e \right) C_P + \left(\frac{1}{2} - \mathbf{a}_e \right) C_E \quad (4.4)$$

e,

$$\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_e = \mathbf{b}_e \left(\frac{C_E - C_P}{\Delta x_e} \right) \quad (4.5)$$

onde \mathbf{a} e \mathbf{b} são coeficientes que dependem do número de Peclet de concentração, Pe , e servem como pesos entre a advecção e a difusão. Suas expressões são dadas pelas equações Eq. (4.6) e Eq. (4.7).

$$\mathbf{a}_e = \frac{1}{2} - \frac{e^{\frac{Pe}{2}} - 1}{e^{Pe} - 1} \quad (4.6)$$

$$\mathbf{b}_e = Pe \frac{e^{\frac{Pe}{2}}}{e^{Pe} - 1} \quad (4.7)$$

O número de Peclet, Pe , por sua vez, é definido como a razão entre os fluxos convectivo, Eq. (3.2), e difusivo, Eq. (3.3), definidos no capítulo anterior, conforme apresenta a Eq. (4.8).

$$Pe = \frac{V \cdot \Delta L}{D} \quad (4.8)$$

onde V é a componente da velocidade intersticial numa dada direção (u ou v), ΔL é a medida do volume nesta mesma direção, isto é, Δx ou Δy , respectivamente, e D é coeficiente de dispersão. No caso de $\mathbf{a}_e = \pm 0.5$ e $\mathbf{b}_e = 0$, nas equações Eq. (4.4) e (4.5), recupera-se o esquema de interpolação denominado “upwind”, enquanto que $\mathbf{a}_e = 0$ e $\mathbf{b}_e = 1$, é recuperado o esquema de diferenças centrais, adequado para problemas difusivos.

Como o modelo pode contemplar regiões de baixa permeabilidade, é necessário ter um cuidado especial com relação as aproximações das derivadas cruzadas. Como já foi mencionado anteriormente, numa situação de homogeneidade quanto a permeabilidade, estas serão aproximadas por diferenças centrais, caso contrário dever-se-á deslocar a aproximação da derivada para algum dos lados. Assim, deve-se ter uma função de interpolação que “enxergue” e pondere, em virtude das permeabilidades (e, em consequência, a dispersão), a aproximação das derivadas cruzadas. Por exemplo a avaliação da derivada cruzada na face e da Figura 4.2, tem a forma

$$D_{xy} \left. \frac{\partial C}{\partial y} \right|_e = \bar{\mathbf{a}}_{xy} \frac{C_P + C_E - C_{SE} - C_S}{4\Delta y} + \bar{\mathbf{b}}_{xy} \frac{C_{NE} + C_N - C_P - C_E}{4\Delta y} \quad (4.9)$$

onde $\bar{\mathbf{a}}_{xy}$ e $\bar{\mathbf{b}}_{xy}$ são fatores que tem duas funções distintas: representar fisicamente o valor da contribuição da componente D_{xy} do tensor dispersão para a face e de cada uma das parcelas nos pontos médios envolvidos, e ajustar o numerador para que, quando ocorrer uma situação de heterogeneidade no meio (com regiões de baixa permeabilidade), no limite torne-se valor 0,5 em uma parcela e na outra zero, típico de uma aproximação de derivada de um lado só. Se na Figura 4.2, por exemplo, os volumes S e/ou SE apresentarem permeabilidade zero, a Eq. (4.9) deve ser apresentada da seguinte forma

$$D_{xy} \left. \frac{\partial C}{\partial y} \right|_e = \frac{2D_{xy}|_e D_{xy}|_{ne}}{D_{xy}|_e + D_{xy}|_{ne}} \frac{C_{NE} + C_N - C_P - C_E}{2\Delta y} \quad (4.10)$$

quando, \bar{a}_{xy} e \bar{b}_{xy} assumem

$$\bar{a}_{xy} = 0 \quad \text{e} \quad \bar{b}_{xy} = \frac{4D_{xy}|_e D_{xy}|_{ne}}{D_{xy}|_e + D_{xy}|_{ne}} \quad (4.11)$$

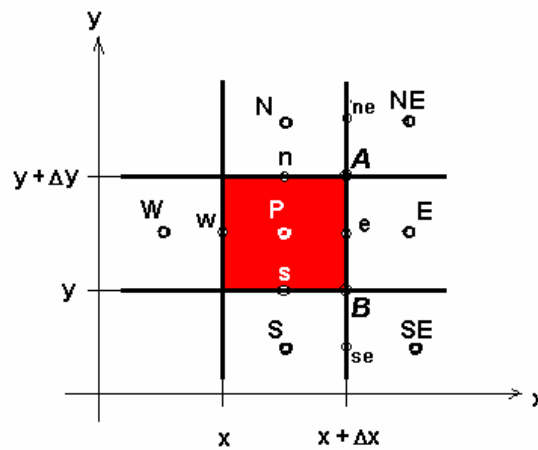


Figura 4.2 – Volume elementar e seus vizinhos. Os pontos A e B estão em destaque pois neles são avaliadas as propriedades.

Para a determinação de \bar{a}_{xy} e \bar{b}_{xy} portanto, deve-se analisar a Figura 4.2. Aproximando por série de Taylor, pode-se assumir que

$$D_{xy} \left. \frac{\partial C}{\partial y} \right|_e = \frac{D_{xy} \left. \frac{\partial C}{\partial y} \right|_A + D_{xy} \left. \frac{\partial C}{\partial y} \right|_B}{2} \quad (4.12)$$

onde

$$D_{xy} \left. \frac{\partial C}{\partial y} \right|_A = D_{xy}|_{ne} \frac{C_N + C_{NE} - 2C_A}{\Delta y} = D_{xy}|_e \frac{2C_A - C_P - C_E}{\Delta y} \quad (4.13)$$

e

$$D_{xy} \frac{\partial C}{\partial y} \Big|_B = D_{xy} \Big|_e \frac{C_P + C_E - 2C_B}{\Delta y} = D_{xy} \Big|_{se} \frac{2C_B - C_S - C_{SE}}{\Delta y} \quad (4.14)$$

Das duas expressões anteriores, isolando-se as concentrações desconhecidas C_A e C_B , chega-se a

$$D_{xy} \frac{\partial C}{\partial y} \Big|_A = \frac{2D_{xy} \Big|_{ne} D_{xy} \Big|_e (C_N + C_{NE} - C_P - C_E)}{(D_{xy} \Big|_{ne} + D_{xy} \Big|_e) 2\Delta y} \quad (4.15)$$

$$D_{xy} \frac{\partial C}{\partial y} \Big|_B = \frac{2D_{xy} \Big|_e D_{xy} \Big|_{se} (C_P + C_E - C_S - C_{SE})}{(D_{xy} \Big|_e + D_{xy} \Big|_{se}) 2\Delta y} \quad (4.16)$$

Substituindo as Eq. (4.15) e (4.16) em (4.12) chega-se a uma expressão que necessita ainda ser corrigida, uma vez que não satisfaz, na condição de heterogeneidade do meio, a aproximação das derivadas de um lado só, que consiste numa expressão com denominador igual a 2, e não 4 como se apresenta. Para tanto, propõe-se neste trabalho a correção das equações anteriores por um fator, na forma

$$D_{xy} \frac{\partial C}{\partial y} \Big|_e = \frac{2D_{xy} \Big|_e D_{xy} \Big|_{se}}{(D_{xy} \Big|_e + D_{xy} \Big|_{se})} f_1 \frac{C_P + C_E - C_S - C_{SE}}{4\Delta y} + \frac{2D_{xy} \Big|_{ne} D_{xy} \Big|_e}{(D_{xy} \Big|_{ne} + D_{xy} \Big|_e)} f_2 \frac{(C_N + C_{NE} - C_P - C_E)}{4\Delta y} \quad (4.17)$$

onde os fatores de correção f_1 e f_2 são dados por

$$f_1 = 2 - 2 \frac{|D_{xy} \Big|_{ne}|}{|D_{xy} \Big|_e| + |D_{xy} \Big|_{ne}|} \quad (4.18)$$

$$f_2 = 2 - 2 \frac{|D_{xy}|_{se}}{|D_{xy}|_e + |D_{xy}|_{se}} \quad (4.19)$$

Logo, os valores para os fatores \bar{a}_{xy} e \bar{b}_{xy} avaliados na face e são

$$\bar{a}_{xy}|_e = \frac{4|D_{xy}|_{se}|D_{xy}|_e}{|D_{xy}|_{se} + |D_{xy}|_e} \left(1 - \frac{|D_{xy}|_{ne}}{|D_{xy}|_e + |D_{xy}|_{ne}} \right) \frac{|D_{xy}|_e}{|D_{xy}|_e} \quad (4.20)$$

$$\bar{b}_{xy}|_e = \frac{4|D_{xy}|_{ne}|D_{xy}|_e}{|D_{xy}|_{ne} + |D_{xy}|_e} \left(1 - \frac{|D_{xy}|_{se}}{|D_{xy}|_e + |D_{xy}|_{se}} \right) \frac{|D_{xy}|_e}{|D_{xy}|_e} \quad (4.21)$$

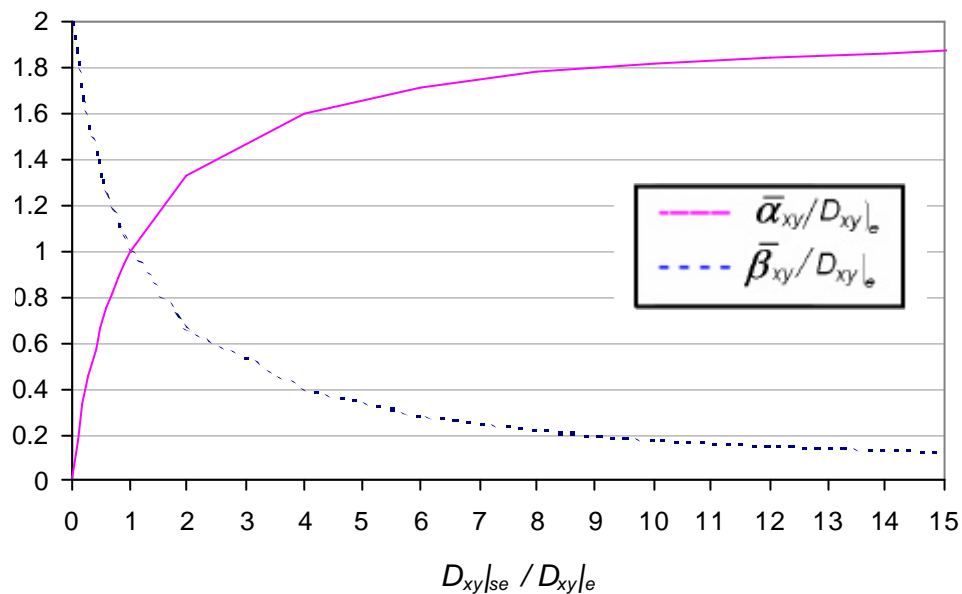


Figura 4.3 – Gráfico que apresenta a variação dos fatores \bar{a}_{xy} e \bar{b}_{xy} em função da variação da dispersão D_{xy} na interface “se” da Figura 4.2, supondo que as interfaces “ne” e “e” apresentem a mesma dispersão transversal.

Uma análise pode ser feita do comportamento destes fatores. Para tanto, supõe-se que na Figura 4.2 a dispersão nas interfaces “ne” e “e” sejam iguais, isto é, $D_{xy|ne} = D_{xy|e}$. A variação de \bar{a}_{xy} e \bar{b}_{xy} em função do valor da dispersão na interface “se” é analisada na Figura 4.3, onde

percebe-se que o fator \bar{a}_{xy} tende ao valor $2D_{xy}$ e o fator \bar{b}_{xy} tende a valor zero, a medida em que a dispersão na interface “*se*” aumenta, o que era de se esperar uma vez que a derivada na face “*e*” *passa* a ser aproximada de um lado só. De outro lado, quando tem-se homogeneidade neste meio, \bar{a}_{xy} e \bar{b}_{xy} são iguais a D_{xy} , o que recupera a aproximação de diferenças centrais. E, ao contrário, quando D_{xy} na face “*se*” tende a diminuir, o fator \bar{a}_{xy} tende ao valor zero, e o fator \bar{b}_{xy} tende a $2D_{xy}$, deslocando a aproximação da derivada para o outro lado, isto é, aquele lado que apresenta maior dispersão.

Supondo uma malha igualmente espaçada e formulação totalmente implícita, substituindo-se as expressões do tipo das Eq. (4.4), (4.5) e (4.9) em (4.3), chega-se a

$$\begin{aligned}
& \left[\mathbf{r} \frac{D_{xx}}{R} \Big|_e \mathbf{b}_e \left(\frac{C_E - C_P}{\Delta x} \right) + \mathbf{r} \frac{\bar{a}_{xy}}{R} \Big|_e \left(\frac{C_P + C_E - C_S - C_{SE}}{4\Delta y} \right) + \mathbf{r} \frac{\bar{b}_{xy}}{R} \Big|_e \left(\frac{C_{NE} + C_N - C_P - C_E}{4\Delta y} \right) \right] + \\
& - \left[\mathbf{r} \frac{D_{xx}}{R} \Big|_w \mathbf{b}_w \left(\frac{C_P - C_W}{\Delta x} \right) + \mathbf{r} \frac{\bar{a}_{xy}}{R} \Big|_w \left(\frac{C_P + C_W - C_S - C_{SW}}{4\Delta y} \right) + \mathbf{r} \frac{\bar{b}_{xy}}{R} \Big|_w \left(\frac{C_{NW} + C_N - C_P - C_W}{4\Delta y} \right) \right] + \\
& - \mathbf{r} \frac{u}{R} \Big|_e \left[\left(\frac{1}{2} + \mathbf{a}_e \right) C_P + \left(\frac{1}{2} - \mathbf{a}_e \right) C_E \right] + \mathbf{r} \frac{u}{R} \Big|_w \left[\left(\frac{1}{2} + \mathbf{a}_w \right) C_W + \left(\frac{1}{2} - \mathbf{a}_w \right) C_P \right] \Big\} \Delta y \cdot \Delta H + \\
& + \left[\mathbf{r} \frac{\bar{a}_{yx}}{R} \Big|_n \left(\frac{C_P + C_N - C_W - C_{NW}}{4\Delta x} \right) + \mathbf{r} \frac{\bar{b}_{yx}}{R} \Big|_n \left(\frac{C_{NE} + C_E - C_P - C_N}{4\Delta x} \right) + \mathbf{r} \frac{D_{yy}}{R} \Big|_n \mathbf{b}_n \left(\frac{C_N - C_P}{\Delta y} \right) \right] + \\
& - \left[\mathbf{r} \frac{\bar{a}_{yx}}{R} \Big|_s \left(\frac{C_P + C_S - C_W - C_{SW}}{4\Delta x} \right) + \mathbf{r} \frac{\bar{b}_{yx}}{R} \Big|_s \left(\frac{C_{SE} + C_E - C_P - C_S}{4\Delta x} \right) + \mathbf{r} \frac{D_{yy}}{R} \Big|_s \mathbf{b}_s \left(\frac{C_P - C_S}{\Delta y} \right) \right] + \\
& - \mathbf{r} \frac{v}{R} \Big|_n \left[\left(\frac{1}{2} + \mathbf{a}_n \right) C_P + \left(\frac{1}{2} - \mathbf{a}_n \right) C_N \right] + \mathbf{r} \frac{v}{R} \Big|_s \left[\left(\frac{1}{2} + \mathbf{a}_s \right) C_S + \left(\frac{1}{2} - \mathbf{a}_s \right) C_P \right] \Big\} \Delta x \cdot \Delta H +
\end{aligned}$$

$$-\left(\mathbf{lr} - \frac{W\mathbf{r}}{n\Delta x\Delta y\Delta H}\right)C_P\Delta x\Delta y\Delta H = \frac{(\mathbf{r}C_P - \mathbf{r}^oC_P^o)}{\Delta t}\Delta x\Delta y\Delta H \quad (4.22)$$

Definindo M_P como a massa do volume e \dot{M}_e o fluxo que entra na face e , por exemplo, tem-se

$$M_P = \mathbf{r}\Delta x\Delta y\Delta H \quad (4.23)$$

$$\dot{M}_e = \mathbf{r}u\Delta y\Delta H|_e \quad (4.24)$$

$$\dot{M}_w = \mathbf{r}u\Delta y\Delta H|_w \quad (4.25)$$

$$\dot{M}_n = \mathbf{r}v\Delta x\Delta H|_n \quad (4.26)$$

$$\dot{M}_s = \mathbf{r}v\Delta x\Delta H|_s \quad (4.27)$$

que, quando substituídas na Eq. (4.22) resultam em

$$\begin{aligned} & C_P \left[\frac{M_P}{\Delta t} + \mathbf{r} \frac{D_{xx}}{R} \Big|_e \mathbf{b}_e \frac{\Delta y\Delta H}{\Delta x} + \mathbf{r} \frac{D_{xx}}{R} \Big|_w \mathbf{b}_w \frac{\Delta y\Delta H}{\Delta x} + \frac{\dot{M}_e}{R} \left(\frac{1}{2} + \mathbf{a}_e \right) - \frac{\dot{M}_w}{R} \left(\frac{1}{2} - \mathbf{a}_w \right) \right] + \\ & + \mathbf{r} \frac{D_{yy}}{R} \Big|_n \mathbf{b}_n \frac{\Delta x\Delta H}{\Delta y} + \mathbf{r} \frac{D_{yy}}{R} \Big|_s \mathbf{b}_s \frac{\Delta x\Delta H}{\Delta y} + \frac{\dot{M}_n}{R} \left(\frac{1}{2} + \mathbf{a}_n \right) - \frac{\dot{M}_s}{R} \left(\frac{1}{2} - \mathbf{a}_s \right) + \mathbf{lr}\Delta x\Delta y\Delta H + \\ & - \frac{W\mathbf{r}}{n} - \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{xy}}{4R} \Big|_e \Delta H + \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{b}}_{xy}}{4R} \Big|_e \Delta H + \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{xy}}{4R} \Big|_w \Delta H - \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{b}}_{xy}}{4R} \Big|_w \Delta H - \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{yx}}{4R} \Big|_n \Delta H + \\ & + \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{b}}_{yx}}{4R} \Big|_n \Delta H + \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{yx}}{4R} \Big|_s \Delta H - \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{b}}_{yx}}{4R} \Big|_s \Delta H \Big] = \\ & = C_E \left[\mathbf{r} \frac{D_{xx}}{R} \Big|_e \mathbf{b}_e \frac{\Delta y\Delta H}{\Delta x} - \frac{\dot{M}_e}{R} \left(\frac{1}{2} - \mathbf{a}_e \right) + \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{b}}_{yx}}{4R} \Big|_n \Delta H - \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{b}}_{yx}}{4R} \Big|_s \Delta H + \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{xy}}{4R} \Big|_e \Delta H - \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{b}}_{xy}}{4R} \Big|_e \Delta H \right] + \\ & + C_W \left[\mathbf{r} \frac{D_{xx}}{R} \Big|_w \mathbf{b}_w \frac{\Delta y\Delta H}{\Delta x} + \frac{\dot{M}_w}{R} \left(\frac{1}{2} + \mathbf{a}_w \right) - \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{yx}}{4R} \Big|_n \Delta H + \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{yx}}{4R} \Big|_s \Delta H - \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{xy}}{4R} \Big|_w \Delta H + \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{b}}_{xy}}{4R} \Big|_w \Delta H \right] + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + C_N \left[\mathbf{r} \frac{D_{yy}}{R} \Big|_n \mathbf{b}_n \frac{\Delta x \Delta H}{\Delta y} - \frac{\dot{M}_n}{R} \left(\frac{1}{2} - \mathbf{a}_n \right) + \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{b}}_{xy}}{4R} \Big|_e \Delta H - \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{b}}_{xy}}{4R} \Big|_w \Delta H + \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{yx}}{4R} \Big|_n \Delta H - \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{b}}_{yx}}{4R} \Big|_n \Delta H \right] + \\
& + C_S \left[\mathbf{r} \frac{D_{yy}}{R} \Big|_s \mathbf{b}_s \frac{\Delta x \Delta H}{\Delta y} + \frac{\dot{M}_s}{R} \left(\frac{1}{2} + \mathbf{a}_s \right) - \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{xy}}{4R} \Big|_e \Delta H + \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{xy}}{4R} \Big|_w \Delta H - \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{yx}}{4R} \Big|_s \Delta H + \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{b}}_{yx}}{4R} \Big|_s \Delta H \right] + \\
& + C_{NE} \left[\mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{b}}_{xy}}{4R} \Big|_e \Delta H + \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{b}}_{yx}}{4R} \Big|_n \Delta H \right] + C_{SE} \left[-\mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{xy}}{4R} \Big|_e \Delta H - \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{b}}_{yx}}{4R} \Big|_s \Delta H \right] + \\
& + C_{NW} \left[-\mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{b}}_{xy}}{4R} \Big|_w \Delta H - \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{yx}}{4R} \Big|_n \Delta H \right] + C_{SW} \left[\mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{xy}}{4R} \Big|_w \Delta H + \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{yx}}{4R} \Big|_s \Delta H \right] + \left[\frac{M_P {}^o C_P {}^o}{\Delta t} \right] \quad (4.28)
\end{aligned}$$

Logo, a equação geral para a concentração é dada por

$$\begin{aligned}
A_p C_P & = A_e C_E + A_w C_W + A_n C_N + A_s C_S + \\
& + A_{ne} C_{NE} + A_{se} C_{SE} + A_{nw} C_{NW} + A_{sw} C_{SW} + B \quad (4.29)
\end{aligned}$$

onde,

$$\begin{aligned}
A_p & = \frac{M_P}{\Delta t} + \mathbf{r} \frac{D_{xx}}{R} \Big|_e \mathbf{b}_e \frac{\Delta y \Delta H}{\Delta x} + \mathbf{r} \frac{D_{xx}}{R} \Big|_w \mathbf{b}_w \frac{\Delta y \Delta H}{\Delta x} + \frac{\dot{M}_e}{R} \left(\frac{1}{2} + \mathbf{a}_e \right) - \frac{\dot{M}_w}{R} \left(\frac{1}{2} - \mathbf{a}_w \right) + \\
& + \mathbf{r} \frac{D_{yy}}{R} \Big|_n \mathbf{b}_n \frac{\Delta x \Delta H}{\Delta y} + \mathbf{r} \frac{D_{yy}}{R} \Big|_s \mathbf{b}_s \frac{\Delta x \Delta H}{\Delta y} + \frac{\dot{M}_n}{R} \left(\frac{1}{2} + \mathbf{a}_n \right) - \frac{\dot{M}_s}{R} \left(\frac{1}{2} - \mathbf{a}_s \right) + \\
& + I r \Delta x \Delta y \Delta H - \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{xy}}{4R} \Big|_e \Delta H + \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{b}}_{xy}}{4R} \Big|_e \Delta H + \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{xy}}{4R} \Big|_w \Delta H - \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{b}}_{xy}}{4R} \Big|_w \Delta H \\
& - \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{yx}}{4R} \Big|_n \Delta H + \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{b}}_{yx}}{4R} \Big|_n \Delta H + \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{yx}}{4R} \Big|_s \Delta H - \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{b}}_{yx}}{4R} \Big|_s \Delta H - \frac{W r}{n} \quad (4.30) \\
A_e & = \mathbf{r} \frac{D_{xx}}{R} \Big|_e \mathbf{b}_e \frac{\Delta y \Delta H}{\Delta x} - \frac{\dot{M}_e}{R} \left(\frac{1}{2} - \mathbf{a}_e \right) + \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{b}}_{yx}}{4R} \Big|_n \Delta H +
\end{aligned}$$

$$- \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{b}}_{yx}}{4R} \Big|_s \Delta H + \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{xy}}{4R} \Big|_e \Delta H - \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{b}}_{xy}}{4R} \Big|_e \Delta H \quad (4.31)$$

$$A_w = \mathbf{r} \frac{D_{xx}}{R} \Big|_w \mathbf{b}_w \frac{\Delta y \Delta H}{\Delta x} + \frac{\dot{M}_w}{R} \left(\frac{1}{2} + \mathbf{a}_w \right) - \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{yx}}{4R} \Big|_n \Delta H +$$

$$+ \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{yx}}{4R} \Big|_s \Delta H - \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{xy}}{4R} \Big|_w \Delta H + \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{b}}_{xy}}{4R} \Big|_w \Delta H \quad (4.32)$$

$$A_n = \mathbf{r} \frac{D_{yy}}{R} \Big|_n \mathbf{b}_n \frac{\Delta x \Delta H}{\Delta y} - \frac{\dot{M}_n}{R} \left(\frac{1}{2} - \mathbf{a}_n \right) + \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{b}}_{xy}}{4R} \Big|_e \Delta H +$$

$$- \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{b}}_{xy}}{4R} \Big|_w \Delta H + \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{yx}}{4R} \Big|_n \Delta H - \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{b}}_{yx}}{4R} \Big|_n \Delta H \quad (4.33)$$

$$A_s = \mathbf{r} \frac{D_{yy}}{R} \Big|_s \mathbf{b}_s \frac{\Delta x \Delta H}{\Delta y} + \frac{\dot{M}_s}{R} \left(\frac{1}{2} + \mathbf{a}_s \right) - \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{xy}}{4R} \Big|_e \Delta H +$$

$$+ \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{xy}}{4R} \Big|_w \Delta H - \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{yx}}{4R} \Big|_s \Delta H + \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{b}}_{yx}}{4R} \Big|_s \Delta H \quad (4.34)$$

$$A_{ne} = \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{b}}_{xy}}{4R} \Big|_e \Delta H + \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{b}}_{yx}}{4R} \Big|_n \Delta H \quad (4.35)$$

$$A_{se} = -\mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{xy}}{4R} \Big|_e \Delta H - \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{b}}_{yx}}{4R} \Big|_s \Delta H \quad (4.36)$$

$$A_{nw} = -\mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{b}}_{xy}}{4R} \Big|_w \Delta H - \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{yx}}{4R} \Big|_n \Delta H \quad (4.37)$$

$$A_{sw} = \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{xy}}{4R} \Big|_w \Delta H + \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{yx}}{4R} \Big|_s \Delta H \quad (4.38)$$

$$B = \frac{M_P^o C_P^o}{\Delta t} \quad (4.39)$$

Obviamente que a última parcela de A_p desapareceria caso a concentração do fluxo bombeado fosse prescrito. Neste caso, este termo multiplicado pelo valor da concentração prescrita, C_f , seria acrescido ao termo fonte B .

Quanto aos volumes de fronteira, o procedimento é idêntico a de um volume interno, respeitando, contudo, a condição de contorno da fronteira. Para exemplificar, a Figura 4.4 apresenta um volume de fronteira com uma condição de contorno de derivada de concentração nula na face e , e obter-se-á, na seqüência, a equação da concentração para este volume.

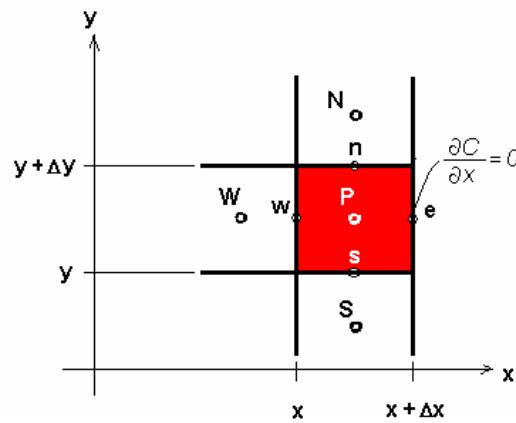


Figura 4.4 – Volume de controle de fronteira, com condição de contorno de derivada nula

A Eq. (4.3), neste caso, pode ser reescrita assim

$$\begin{aligned}
 & \left[\left(\cancel{\mathbf{r} \frac{D_{xx}}{R} \frac{\partial C}{\partial x}} + \mathbf{r} \frac{D_{xy}}{R} \frac{\partial C}{\partial y} \right) \Big|_e - \left(\mathbf{r} \frac{D_{xx}}{R} \frac{\partial C}{\partial x} + \mathbf{r} \frac{D_{xy}}{R} \frac{\partial C}{\partial y} \right) \Big|_w - \cancel{\mathbf{r} \frac{u}{R}} \Big|_e C_e + \mathbf{r} \frac{u}{R} \Big|_w C_w \right] \Delta y \cdot \Delta H \cdot \Delta t + \\
 & + \left[\left(\mathbf{r} \frac{D_{yx}}{R} \frac{\partial C}{\partial x} + \mathbf{r} \frac{D_{yy}}{R} \frac{\partial C}{\partial y} \right) \Big|_n - \left(\mathbf{r} \frac{D_{yx}}{R} \frac{\partial C}{\partial x} + \mathbf{r} \frac{D_{yy}}{R} \frac{\partial C}{\partial y} \right) \Big|_s - \mathbf{r} \frac{v}{R} \Big|_n C_n + \mathbf{r} \frac{v}{R} \Big|_s C_s \right] \Delta x \cdot \Delta H \cdot \Delta t + \\
 & - \left(\mathbf{I} \mathbf{r} - \frac{W \mathbf{r}}{n \Delta x \Delta y \Delta H} \right) C_p \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta H \cdot \Delta t = (\mathbf{r} C_p - \mathbf{r}^o C_p^o) \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta H
 \end{aligned} \tag{4.40}$$

e, para este volume, procedendo como anteriormente, isto é, avaliando a função e suas derivadas pela função de interpolação WUDS, e rearranjando termos, obtém-se a equação da concentração para o volume de fronteira apresentado na Figura 4.4.

$$A_p C_P = A_w C_w + A_n C_n + A_s C_s + \\ + A_{nw} C_{NW} + A_{sw} C_{SW} + B \quad (4.41)$$

onde,

$$A_p = \frac{M_p}{\Delta t} + \mathbf{r} \frac{D_{xx}}{R} \Big|_w \mathbf{b}_w \frac{\Delta y \Delta H}{\Delta x} + \frac{\dot{M}_e}{R} - \frac{\dot{M}_w}{R} \left(\frac{1}{2} - \mathbf{a}_w \right) + \mathbf{r} \frac{D_{yy}}{R} \Big|_n \mathbf{b}_n \frac{\Delta x \Delta H}{\Delta y} + \mathbf{r} \frac{D_{yy}}{R} \Big|_s \mathbf{b}_s \frac{\Delta x \Delta H}{\Delta y} + \\ + \frac{\dot{M}_n}{R} \left(\frac{1}{2} + \mathbf{a}_n \right) - \frac{\dot{M}_s}{R} \left(\frac{1}{2} - \mathbf{a}_s \right) + l r \Delta x \Delta y \Delta H - \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{yx}}{2R} \Big|_n \Delta H + \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{yx}}{2R} \Big|_s \Delta H + \\ - \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{xy}}{2R} \Big|_e \Delta H + \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{b}}_{xy}}{2R} \Big|_e \Delta H + \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{xy}}{4R} \Big|_w \Delta H - \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{b}}_{xy}}{4R} \Big|_w \Delta H - \frac{W \mathbf{r}}{n} \Big] = \quad (4.42)$$

$$A_e = 0 \quad (4.43)$$

$$A_w = \mathbf{r} \frac{D_{xx}}{R} \Big|_w \mathbf{b}_w \frac{\Delta y \Delta H}{\Delta x} + \frac{\dot{M}_w}{R} \left(\frac{1}{2} + \mathbf{a}_w \right) - \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{yx}}{2R} \Big|_n \Delta H + \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{yx}}{2R} \Big|_s \Delta H + \\ - \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{xy}}{4R} \Big|_w \Delta H + \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{b}}_{xy}}{4R} \Big|_w \Delta H \quad (4.44)$$

$$A_n = \mathbf{r} \frac{D_{yy}}{R} \Big|_n \mathbf{b}_n \frac{\Delta x \Delta H}{\Delta y} - \frac{\dot{M}_n}{R} \left(\frac{1}{2} - \mathbf{a}_n \right) + \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{b}}_{xy}}{2R} \Big|_e \Delta H - \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{b}}_{xy}}{4R} \Big|_w \Delta H + \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{yx}}{2R} \Big|_n \Delta H \quad (4.45)$$

$$A_s = \mathbf{r} \frac{D_{yy}}{R} \Big|_s \mathbf{b}_s \frac{\Delta x \Delta H}{\Delta y} + \frac{\dot{M}_s}{R} \left(\frac{1}{2} + \mathbf{a}_s \right) - \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{xy}}{2R} \Big|_e \Delta H + \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{xy}}{4R} \Big|_w \Delta H - \mathbf{r} \frac{\bar{\mathbf{a}}_{yx}}{2R} \Big|_s \Delta H \quad (4.46)$$

$$A_{nw} = -r \frac{\bar{b}_{xy}}{4R} \Big|_w \Delta H - r \frac{\bar{a}_{yx}}{2R} \Big|_n \Delta H \quad (4.47)$$

$$A_{sw} = r \frac{\bar{a}_{xy}}{4R} \Big|_w \Delta H + r \frac{\bar{a}_{yx}}{2R} \Big|_s \Delta H \quad (4.48)$$

$$A_{se} = A_{ne} = 0 \quad (4.49)$$

$$B = \frac{M_p^o C_p^o}{\Delta t} \quad (4.50)$$

A Eq. (4.41) não leva em consideração o ponto E (externo ao domínio), o que era de se esperar, uma vez que fisicamente este ponto não existe. Esta condição de contorno é denominada de “localmente parabólica”.

Para os volumes que representam os pontos de contaminação do lençol freático, a física do fenômeno, baseada na Lei de Raoult², sugere que o valor da concentração assuma um valor máximo e prescrito. Assim, as equações para estes volumes serão da forma

$$A_p = 1 \quad (4.51)$$

$$A_e = A_w = A_n = A_s = A_{nw} = A_{sw} = A_{se} = A_{ne} = 0 \quad (4.52)$$

$$B = \text{Valor da Concentração Prescrita} \quad (4.53)$$

Esta condição descarta a necessidade para obter a equação aproximada do balanço de massa. Pode-se, então, usar o balanço para determinar a massa dissolvida, que é a massa que se incorpora ao volume que possui concentração prescrita. Em outras palavras, a diferença dos

² A Lei de Raoult sugere que é possível calcular a concentração de um constituinte na fase aquosa, a partir da solubilidade do composto puro e sua fração na gasolina (SCHWARZENBACH *et al.*, 1993). Assumindo que a gasolina apresenta-se como uma mistura de compostos orgânicos ideais, a Lei de Raoult expressa que a concentração de equilíbrio de um composto i é igual ao produto de sua solubilidade na água pela fração molar na gasolina.

fluxos de massa que entra, sai e é biodegradado resulta no fluxo de massa gerado (ou que é fornecido externamente pela “fonte de contaminação”). A massa dissolvida é obtida integrando a Eq. (4.1) no tempo e no volume elementar dado pela Figura 4.1, resultando na expressão para a massa dissolvida no volume, num intervalo de tempo Dt :

$$\begin{aligned}
 m_{dissolv} = & - \left\{ \frac{1}{R} \left[\left(D_{xx} \frac{\Delta C}{\Delta x} + D_{xy} \frac{\Delta C}{\Delta y} - uC \right)_e - \left(D_{xx} \frac{\Delta C}{\Delta x} + D_{xy} \frac{\Delta C}{\Delta y} - uC \right)_w \right] \Delta t \Delta y \Delta H n + \right. \\
 & + \frac{1}{R} \left[\left(D_{yx} \frac{\Delta C}{\Delta x} + D_{yy} \frac{\Delta C}{\Delta y} - vC \right)_n - \left(D_{yx} \frac{\Delta C}{\Delta x} + D_{yy} \frac{\Delta C}{\Delta y} - vC \right)_s \right] \Delta t \Delta x \Delta H n + \\
 & \left. - I \Delta x \Delta y \Delta H n C \Delta t \right\} \quad (4.54)
 \end{aligned}$$

onde o sinal negativo no início da expressão surgiu pela definição dada à massa dissolvida. Isto porque a integração da Eq. (4.1) resulta numa expressão para a variação de concentração no volume, variação esta oposta à variação da massa dissolvida, isto é, se houver variação de massa negativa no volume (sai mais do que entrou, por exemplo), haverá uma quantidade de massa dissolvida da fonte, obviamente positiva, neste volume.

Logicamente, a massa dissolvida é fornecida pela fonte poluente. Se a fonte de contaminação não for infinita, chegará o momento que não terá mais massa para manter a concentração prescrita, e esta começará a diminuir. Esta condição está implementada de forma automática no programa computacional, subtraindo da massa residual (ou a massa da fonte de contaminação) em cada intervalo de tempo, Dt , a massa dissolvida ($m_{dissolv}$). A Figura 4.5 ilustra a situação em que se apresentam duas fontes de contaminação e como se relacionam³, conforme modelado neste trabalho. Percebe-se que, quando não há a interferência, isto é, a concentração de uma fonte não interfere na outra, as duas fontes são independentes, conforme apresentado na

³ Escolheu-se duas fontes por conveniência. O procedimento é análogo para um número maior de fontes.

Figura 4.5 (a). No entanto, a medida em que a concentração do volume da fonte à jusante atinge o valor máximo, a partir da contaminação à montante, determinado pela Lei de Raoult, a fonte à jusante cessa de dissolver massa, conforme pode ser constatado na Figura 4.5 (b), observando-se os níveis de massa armazenado na fonte, simbolizado pelos tubos verticais. A partir do momento em que a fonte à jusante esgota-se, a outra fonte volta a contaminar, Figura 4.5 (c), até o esgotamento, Figura 4.5 (d), a partir de quando a contaminação residual será transportada e biodegradada totalmente.

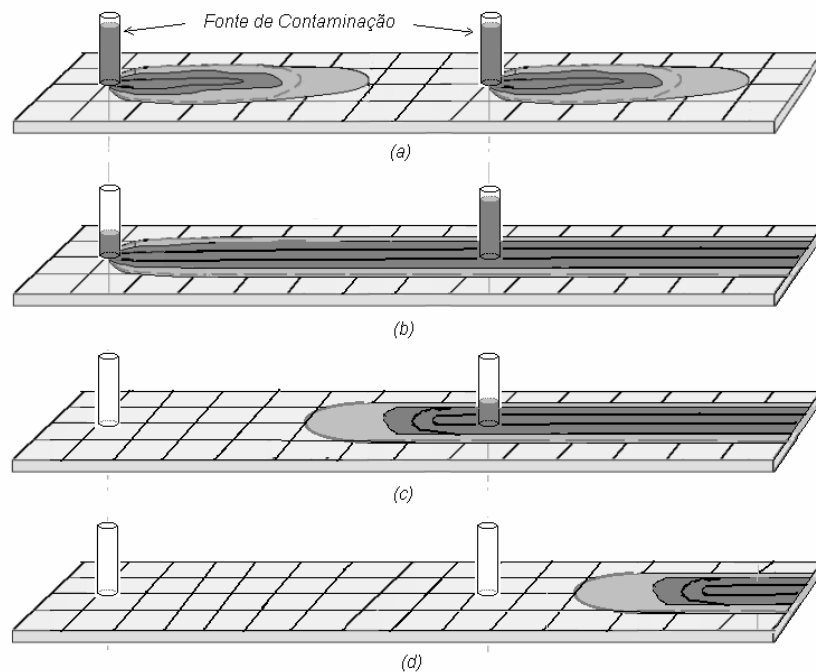


Figura 4.5 – Aquífero submetido a duas fontes de contaminação: (a) início da contaminação, as fontes não interagem entre si; (b) a contaminação da fonte à montante interfere na outra fonte, que pela Lei de Raoult passa a não dissolver massa; (c) a fonte à montante esgota-se, possibilitando que a fonte à jusante volte a contaminar; (d) as duas fonte esgotam-se, e a contaminação residual é transportada e biodegradada no aquífero.

4.2 Discretização da Equação da Quantidade de Movimento

Para um escoamento monofásico em meio poroso, as equações do movimento são as equações de Darcy. 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,

$$u = \frac{u'}{n} = -\frac{k}{nm} \frac{\partial P}{\partial x} \quad (4.55)$$

$$v = \frac{v'}{n} = -\frac{k}{nm} \frac{\partial P}{\partial y} \quad (4.56)$$

onde k é a permeabilidade do meio, m a viscosidade da água subterrânea e P a pressão. Maiores considerações sobre as velocidades num meio poroso são dadas no Apêndice B.

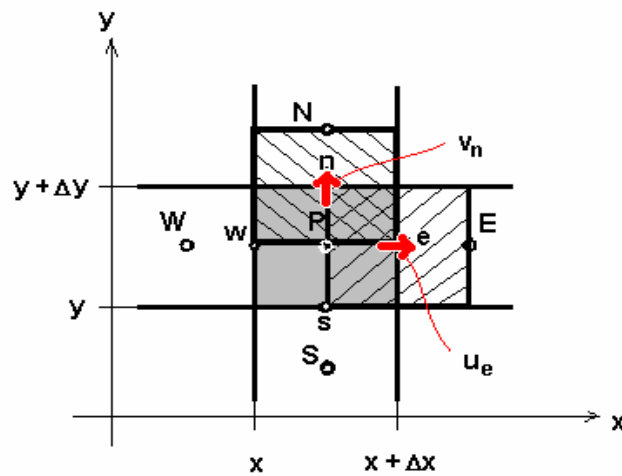


Figura 4.6 – Volumes de controle para a pressão P e velocidades u e v

Considerando o volume elementar da Figura 4.6, percebe-se que trata-se de uma malha “desencontrada” para as velocidades, e aplicando a lei de Darcy para os meios com permeabilidades diferentes, que fazem interface, tem-se para a face e

$$u_e = -\frac{k_p}{nm} \frac{(P_e - P_p)}{\frac{\Delta x_e}{2}} \quad (4.57)$$

e,

$$u_e = -\frac{k_E (P_E - P_e)}{nm \frac{\Delta x_e}{2}} \quad (4.58)$$

onde, k_P e k_E são as permeabilidades dos volumes P e E , respectivamente. Sabendo que essas velocidades são iguais, pode-se eliminar P_e , chegando-se a

$$u_e = -\frac{2}{nm} \frac{k_E k_P}{(k_E + k_P)} \frac{(P_E - P_P)}{\Delta x_e} \quad (4.59)$$

onde $2 \frac{k_E k_P}{(k_E + k_P)}$ é a média ponderada de k . Esta média é largamente utilizada nos problemas de transferência de calor. Logo, se o meio for homogêneo ($k_E = k_P = k$), a Eq. (4.59) retorna a aproximação numérica de uma derivada tradicional dada pela Eq. (4.60).

$$u_e = -\frac{k (P_E - P_P)}{nm \Delta x_e} \quad (4.60)$$

Fazendo o mesmo para as outras faces,

$$u_w = -\frac{2}{nm} \frac{k_W k_P}{(k_W + k_P)} \frac{(P_P - P_W)}{\Delta x_w} \quad (4.61)$$

$$v_n = -\frac{2}{nm} \frac{k_N k_P}{(k_N + k_P)} \frac{(P_N - P_P)}{\Delta y_n} \quad (4.62)$$

$$v_s = -\frac{2}{nm} \frac{k_S k_P}{(k_S + k_P)} \frac{(P_P - P_S)}{\Delta y_s} \quad (4.63)$$

Substituindo estas quatro equações na equação discretizada da conservação da massa para meios porosos, Eq. (4.64), que se encontra deduzida no Apêndice C,

$$\frac{M_P - M_P^o}{\Delta t} + \dot{M}_e - \dot{M}_w + \dot{M}_n - \dot{M}_s = W\mathbf{r} \quad (4.64)$$

observando que a primeira parcela é igual a zero, pois resolve-se para regime permanente, obtém-se uma equação geral para a pressão, como

$$A_p P_P = A_e P_E + A_w P_W + A_n P_N + A_s P_S + B \quad (4.65)$$

onde,

$$A_p = A_e + A_w + A_n + A_s \quad (4.66)$$

$$A_e = \mathbf{r} \frac{2}{\mathbf{m}_e} \left| \frac{k_E k_P}{(k_E + k_P)} \frac{\Delta y}{\Delta x} \right. \quad (4.67)$$

$$A_w = \mathbf{r} \frac{2}{\mathbf{m}_w} \left| \frac{k_W k_P}{(k_W + k_P)} \frac{\Delta y}{\Delta x} \right. \quad (4.68)$$

$$A_n = \mathbf{r} \frac{2}{\mathbf{m}_n} \left| \frac{k_N k_P}{(k_N + k_P)} \frac{\Delta x}{\Delta y} \right. \quad (4.69)$$

$$A_s = \mathbf{r} \frac{2}{\mathbf{m}_s} \left| \frac{k_S k_P}{(k_S + k_P)} \frac{\Delta x}{\Delta y} \right. \quad (4.70)$$

$$B = W\mathbf{r} \quad (4.71)$$

Uma vez determinado o campo de pressões, retorna-se às equações Eq. (4.59), (4.61) a (4.63), e determina-se o campo de velocidades.

Para os volumes de fronteira, o procedimento para a obtenção da equação da pressão é o proposto por MALISKA (1981) para coordenadas generalizadas, e posteriormente apresentada por VAN DOORMAAL e RAITHYBY (1984) para coordenadas cartesianas, que consiste em aplicar a equação da conservação da massa para estes volumes, respeitando a condição de contorno existente naquela fronteira. Para tanto, a velocidade de fronteira conhecida (do

contorno) substituirá uma das equações do tipo da Eq. (4.59), e quando substituída na equação da conservação da massa constituir-se-á numa parcela de fluxo ($\mathbf{r}VdA$) adicionada ao termo fonte. Este procedimento satisfaz os balanços para os volumes de fronteira e não aumenta o número de equações do sistema linear (MALISKA, 1995).

O fato de o modelo assumir regiões de diferentes permeabilidades na fronteira, requer que cuidados especiais sejam tomados nestes locais. Conforme ilustrado na Figura 4.7, a dificuldade está em prescrever as velocidades nas fronteiras de domínio de cálculo. Não é fisicamente consistente prescrever nesta fronteira o valor de u à montante que é conhecido. A alternativa correta seria estender o domínio de cálculo até onde o meio seja homogêneo.

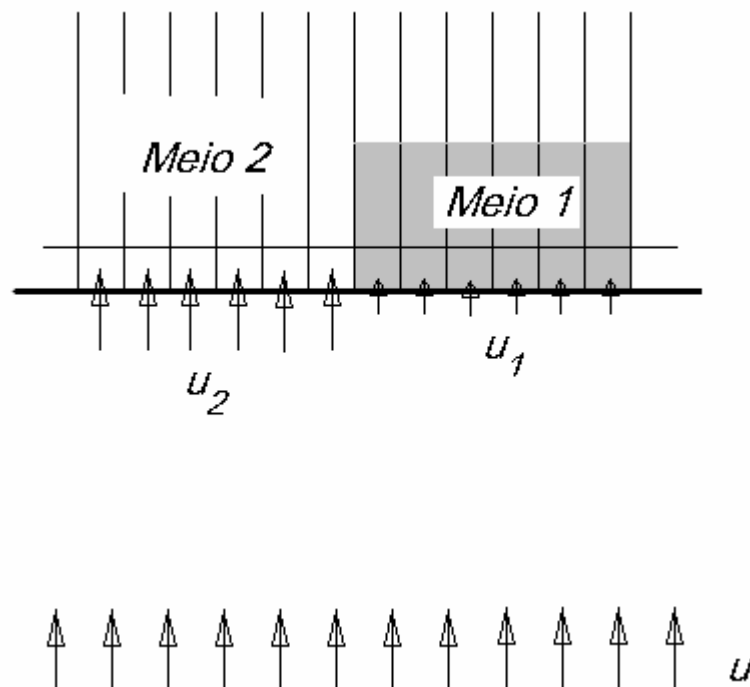


Figura 4.7 – A fronteira heterogênea de um aquífero submetido a velocidade prescrita u na face

Para economia computacional, procura-se uma condição de contorno que mais se aproxime da realidade. Neste trabalho, o gradiente de pressão é especificado, produzindo velocidades de acordo com as permeabilidades de cada volume de fronteira. Este gradiente de pressão é calculado por

$$\frac{\Delta P}{\Delta x} = -\frac{u\mathbf{m}}{k_{max}} \quad (4.72)$$

onde, k_{max} é o maior valor de permeabilidade do domínio. Conhecido o gradiente de pressão, recalcula-se a velocidade dos contornos, a partir de

$$u = -\frac{k \Delta P}{\mathbf{m} \Delta x} \quad (4.73)$$

onde k é a permeabilidade do volume da fronteira. Percebe-se que no caso de baixas permeabilidades nos contornos, a velocidade prescrita passa a ser menor, na medida em que diminui a permeabilidade, o que fisicamente é correto. Este caso é apresentado na Figura 4.7, onde a velocidade u_1 é menor que u_2 . Mas, se todo o domínio apresentar a mesma permeabilidade, o campo de velocidades do contorno será o próprio campo previamente conhecido e fornecido ao modelo.

Caso seja assumida uma condição de contorno de derivada nula, deve-se substituir na equação da conservação da massa, ao invés da equação da velocidade na face em questão, a equação da velocidade da face imediatamente anterior, nesta mesma direção. Na realidade, este procedimento traduz bem a afirmativa de que, neste caso, a velocidade não varia no volume (derivada da velocidade nesta direção é igual a zero). Esta condição de contorno é idêntica aquela apresentada na Figura 4.4, para a concentração.

4.3 Critério de Convergência

O critério a ser adotado aqui é o proposto por MALISKA (1995) que consiste em determinar a faixa de variação da função no domínio, isto é, o módulo da diferença entre o máximo e mínimo valor do campo, e usá-lo como referencial de comparação,

$$\left| \frac{\mathbf{f}_p^{k+1} - \mathbf{f}_p^k}{R} \right| \leq \mathbf{e} \quad (4.74)$$

onde,

\mathbf{f}_p = grandeza calculada numericamente (concentração, pressão, etc.).

$$R = \mathbf{f}_{m\acute{a}x} - \mathbf{f}_{m\acute{i}n}$$

k = número inteiro que indica o nível iterativo.

\mathbf{e} = critério de convergência propriamente dito.

5. Resultados e Discussões

Apresentam-se, aqui, os resultados que visam a validação numérica e física do modelo. Na área de CFD (*Computational Fluid Dynamics*), encontram-se trabalhos como o de ORESKES *et al.* (1994) que sugerem a padronização das expressões *verificação* e *validação* (do inglês *verification* e *validation*) para os atos de comparar a solução numérica com a analítica e com dados experimentais. No entanto, em português, e segundo KONIKOW e BREDEHOEFT (1992) até mesmo na língua inglesa, tais expressões não sugerem, absolutamente, as atividades acima mencionadas. Por isso, é sugerido por MALISKA (1995) que as expressões validação numérica e validação física sejam utilizadas para este fim, uma vez que, estas sim são dotadas de um significado. A validação numérica verifica se o método numérico resolve bem as equações diferenciais e a validação física verifica se os resultados estão de acordo com a física, isto é, verifica a qualidade do modelo matemático.

O solver utilizado em todas as simulações apresentadas foi o método ponto-a-ponto Gauss-Seidel.

5.1 Validação Numérica

Portanto, por definição, validação numérica é o processo que determina se o método numérico resolve com exatidão as equações diferenciais. Para isso serão considerados dois problemas, um unidimensional e outro bidimensional.

O problema unidimensional de transporte de benzeno, supondo decaimento de 1a. ordem, sem retardo, foi resolvido e comparado com a solução analítica, para o caso do aquífero caracterizado pelos dados da Tabela 5.1. A condição inicial é $C(x,0) = 0$ e as condições de contorno são $C(0,t) = 15 \text{ mg/l}$ e derivada nula à jusante.

Tabela 5.1 – Dados usados na simulação do problema unidimensional

Velocidade da Água Subterrânea (m/d)	0,1524
Dispersividade (m)	6,858
Domínio físico (m)	150
Tempo de simulação (anos)	4
Meia-vida do contaminante (d)	50

A Eq.(5.1) é a equação diferencial a ser resolvida neste problema.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = (\mathbf{a}_L v) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \mathbf{1} C \quad (5.1)$$

A solução analítica dada por BEAR (1979)

$$C(x, t) = \left(\frac{C_o}{2} \right) \exp \left\{ \frac{x}{2\mathbf{a}_L} \left[1 - \left(1 + \frac{4\mathbf{1}\mathbf{a}_L}{v} \right) \right]^{1/2} \right\} \operatorname{erfc} \left\{ \frac{\left[x - vt \left(1 + \frac{4\mathbf{1}\mathbf{a}_L}{v} \right)^{1/2} \right]}{2(\mathbf{a}_L vt)^{1/2}} \right\} \quad (5.2)$$

A solução numérica obtida para uma malha unidimensional de 100 volumes e discretização temporal, $\mathbf{D}t$, de 1 dia é apresentada na Figura 5.1. Este gráfico demonstra que os resultados aqui obtidos concordam bem com a solução analítica.

Em problemas em que o escoamento não está alinhado com o sistema de coordenadas, a necessidade das derivadas cruzadas na equação de transporte, Eq. (3.7), também pode ser avaliada. Segundo SANTOS *et al.* (1992) o tensor dispersão é assumido como diagonal *por simplicidade*, mesmo no caso de existir um campo de velocidades variável no espaço bidimensional, o que acarreta na ausência dos termos que contém as derivadas cruzadas. Esta



Figura 5.1 – Comparação entre os resultados numéricos do presente trabalho e a solução analítica dada pela Eq. (5.2)

aproximação, não assumida neste trabalho, será avaliada a partir do problema anterior cuja solução analítica é dada pela Eq. (5.2). Para tanto, é necessário que o escoamento fique não-orientado com os eixos coordenados, de forma que as componentes do tensor dispersão D_{ij} com $i \neq j$ assumam valores diferentes de zero. Isto foi conseguido girando a malha cartesiana 45° , da forma mostrada na Figura 5.2.

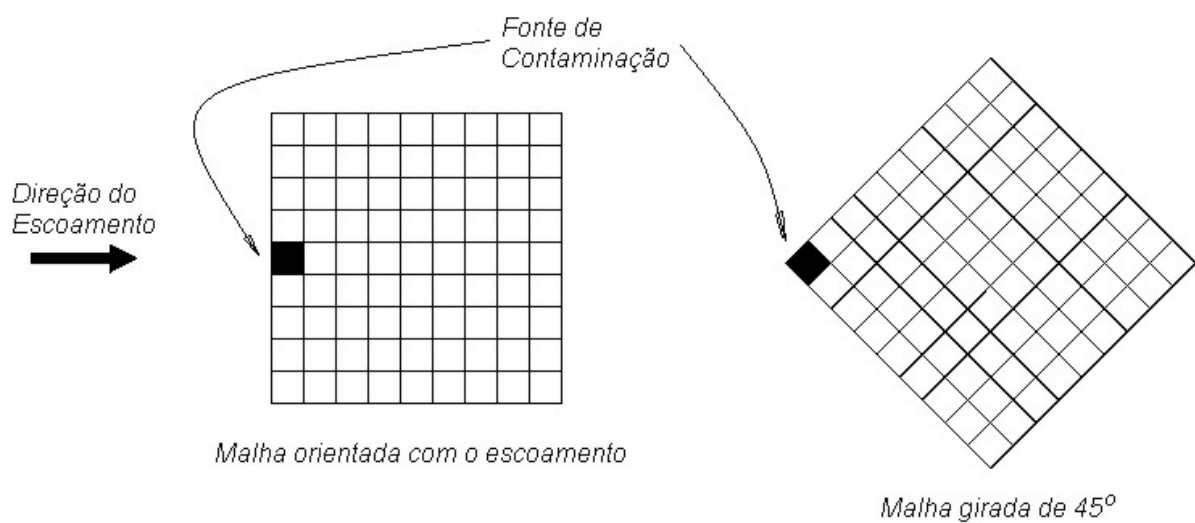


Figura 5.2 – Giro da malha em 45° , para análise dos termos que contém as derivadas cruzadas

Na realidade, o giro da malha obrigou a transformação do problema unidimensional em bidimensional, por questões numéricas. No entanto, o perfil de concentração obtido, ao longo da diagonal principal (direção do escoamento) continua representando o perfil de concentração unidimensional dado pela Eq. (5.2), pois descontada a difusão numérica, oriunda da não-orientação da malha, o resultado deve ser independente do sistema de referência. E a dúvida que deve ser esclarecida, quanto a desprezar ou não os termos que apresentam as derivadas cruzadas, é: *Qual dos modelos representa melhor a física do problema em questão?* E a resposta esperada ao questionamento anterior, é dada comparando a solução numérica, ao longo da diagonal principal das formulações, com e sem as derivadas cruzadas (ou com e sem os termos D_{ij} com $i \neq j$) com a solução analítica dada pela Eq. (5.2). Para tanto, utilizou-se uma malha de 100 x 100 volumes (portanto bem mais refinada que a apresentada na Figura 5.2) e mesmos dados de simulação do problema unidimensional anterior, com exceção ao comprimento de cada lado do domínio que será $150\sqrt{2}$ m, para que o comprimento na diagonal permaneça inalterado. Feito isto, têm-se as curvas dadas pela Figura 5.3, onde se pode concluir que não se pode simplesmente desprezar os termos de derivadas cruzadas da equação diferencial, como o proposto por SANTOS *et al.* (1992), porque a diferença da pluma de contaminação de um modelo para outro, em comparação com a solução analítica não é desprezível. Neste sentido, portanto, o modelo proposto neste trabalho apresenta-se mais coerente com a física deste problema.

O segundo problema resolvido é mostrado na Figura 5.4. A solução numérica do problema, bidimensional, com decaimento de 1a. ordem, com velocidade constante e horizontal, e com retardo obtida numericamente neste trabalho é comparada com a solução analítica encontrada em SUDICKY (1985). A comparação entre as soluções analítica e aquelas obtidas a partir da metodologia de volumes finitos proposta neste trabalho, a partir de um malha de 30 x 60 volumes e passo temporal de 1,8 s, pode ser observado nas Figuras 5.5 e 5.6, onde se conclui que os resultados aqui obtidos podem ser considerados muito bons.

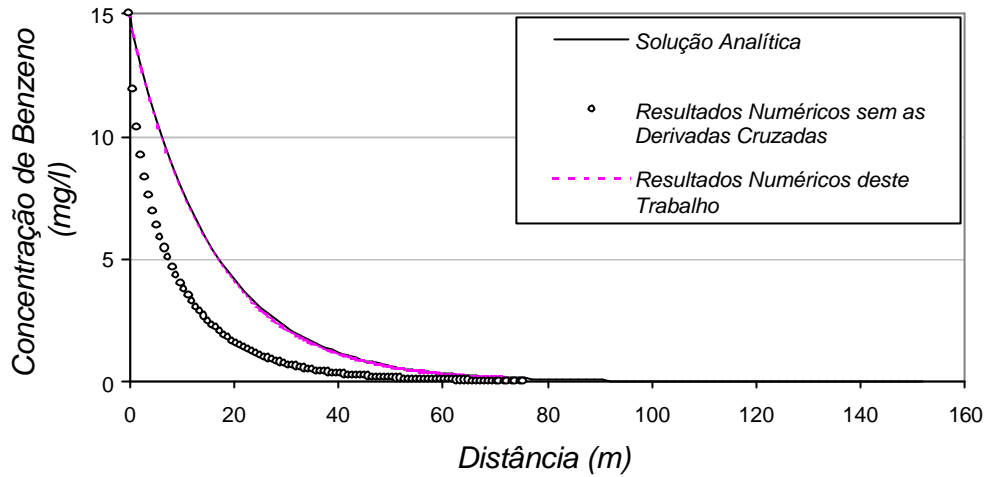


Figura 5.3 – Concentração ao longo da diagonal principal da Figura 5.2. Comparação entre os resultados numéricos obtidos desprezando as derivadas cruzadas, a solução analítica e os resultados numéricos obtidos a partir da formulação proposta neste trabalho

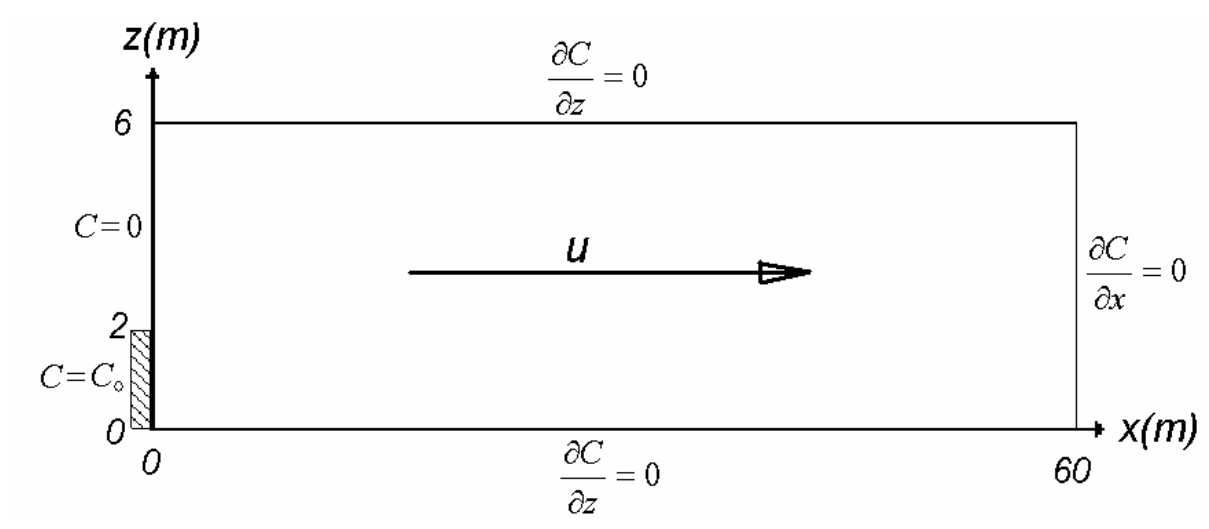


Figura 5.4 – Condições de contorno e domínio do problema bidimensional analisado, com $u = 0,09\text{m/d}$, $a_L = 0,6\text{ m}$, $a_T = 0,005\text{ m}$, $R = 1,2$ e $I = 0,007\text{ d}^{-1}$

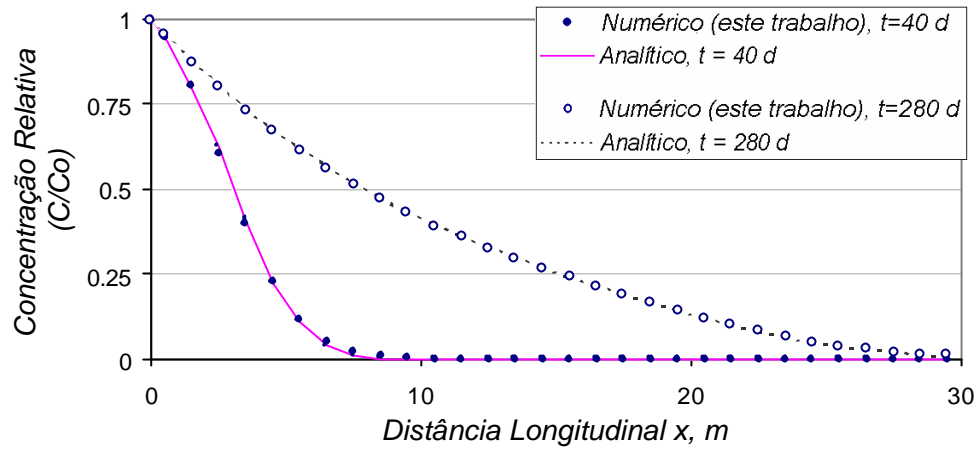


Figura 5.5 – Comparação entre as soluções analítica e numérica para o perfil de concentração longitudinal ($z=0$)

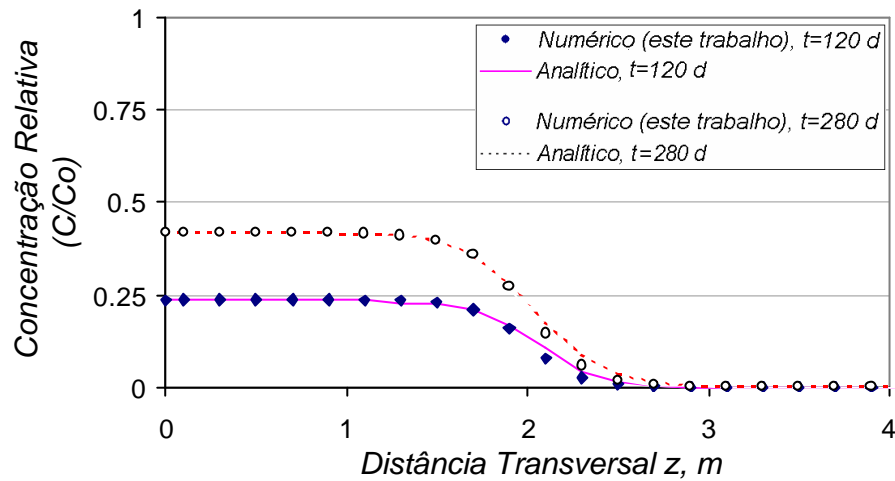


Figura 5.6 – Comparação entre as soluções analítica e numérica para o perfil de concentração transversal ($x=10m$)

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)

$$D_{xx} = a_L u \quad \text{e} \quad D_{yy} = a_T u \quad (5.3)$$

Mais informações sobre o tensor dispersão D_{ij} e outros parâmetros podem ser encontrados no Apêndice A.

5.2 Validação Física

A validação física é o processo que determina se o modelo matemático representa adequadamente a física do problema, sendo, na prática, o processo mais difícil, uma vez que os dados de campo necessários nem sempre são facilmente obtidos. Os escoamentos em águas subterrâneas são muito difíceis de ser monitorados, o que torna a tarefa da validação física bastante difícil. Experiências de laboratório devem ser, então, utilizadas para validar o modelo matemático. Um problema semelhante ao aqui estudado será usado para as comparações.

Trata-se do problema da injeção de um traçador em um escoamento em regime permanente, conhecido como problema “five-spot” na área de engenharia de petróleo. Neste problema uma substância é injetada no poço injetor, conforme Figura 5.7, e é advectado e difundido pelo escoamento de água, e retirado no poço produtor. É, portanto, um problema da determinação da concentração do traçador na água, semelhante ao problema analisado neste trabalho, que é da determinação da concentração de um contaminante no lençol freático.

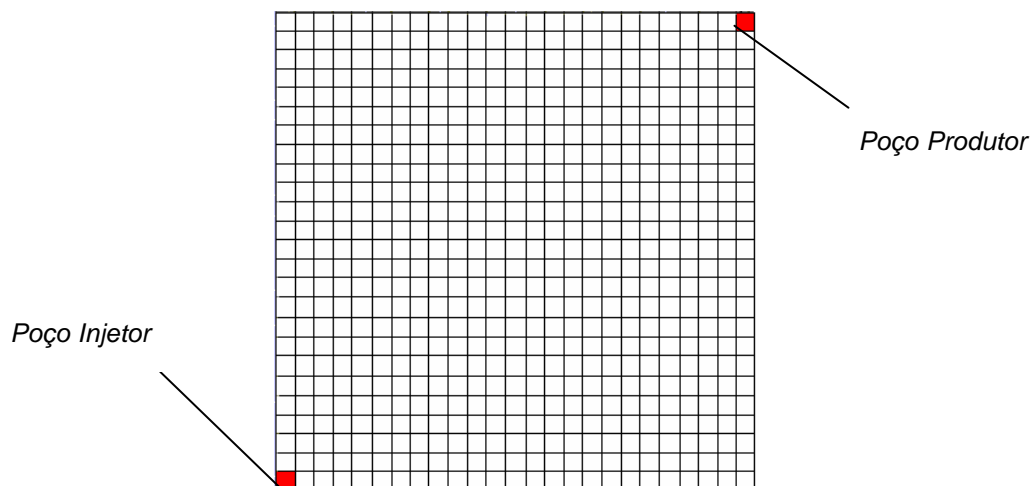
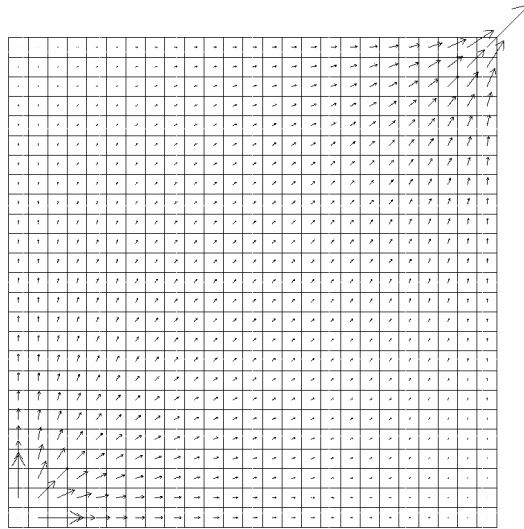


Figura 5.7 (a)



(b)

Figura 5.7 – (a) Configuração “Five-Spot” típica; (b) Campo de velocidades da água subterrânea desta configuração

Além do interesse na validação física, é um problema que apresenta um campo de velocidades bidimensional, característica que o escoamento na zona saturada do solo apresentará na presença de bombeamento e regiões de diferentes permeabilidades. Os resultados aqui obtidos serão comparados pelos dados reportados por SANTOS *et al.* (1992). A Tabela 5.2 apresenta os dados usados na simulação, que foram aqueles utilizados no experimento de SANTOS *et al.* (1992).

Tabela 5.2 – Dados do experimento analisado em SANTOS *et al.* (1992)

Dimensão (cm²)	15 x 15
Permeabilidade (mDa)¹	519
Porosidade (%)	17,75
Fluxo injetado (cm³/s)	0,0041166
Dispersividade (m)	0,00115

¹ 1 Darcy é equivalente a $0,987 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$

A Figura 5.8 apresenta a concentração do traçador no poço produtor para os casos de injeção contínua e para pulso do traçador correspondente a 0,4 volume poroso injetado (*PVI*). Por definição, o volume poroso injetado é dado por

$$PVI = \frac{W.t}{Volume.n} \quad (5.4)$$

onde W é a vazão volumétrica, t o tempo de injeção, e n a porosidade.

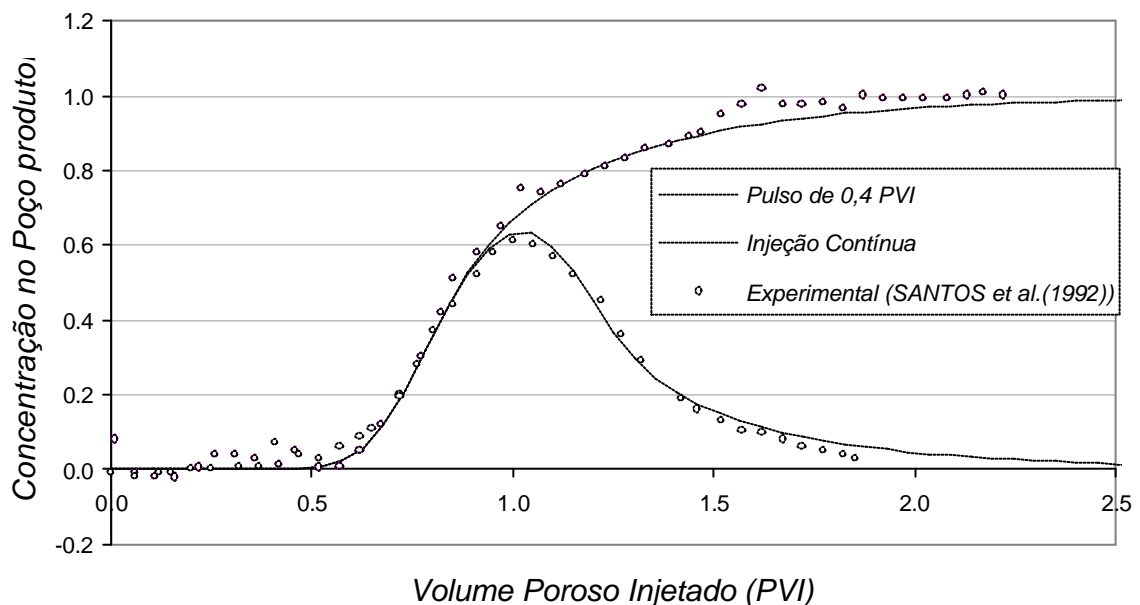


Figura 5.8 – Concentração no poço produtor. As linhas cheia e tracejada representam os resultados numérico aqui obtidos, de uma injeção contínua e um pulso de 0,4 PVI, respectivamente, enquanto que os pontos são dados experimentais de SANTOS *et al.* (1992)

Nota-se que os resultados a partir de uma malha de 10 x 10 volumes e o passo temporal, Δt , igual a 2,77 h, tanto do pulso como da injeção contínua, podem ser considerados bons, uma vez que o método numérico conseguiu captar bem o momento da chegada do traçador do poço produtor, apresentando pouca difusão numérica. Digno de nota, também, é o pico de concentração do caso do pulso de 0,4 PVI que está em boa concordância com os dados

experimentais.

Os casos resolvidos anteriormente nos itens *validação numérica* e *validação física* encorajam o uso do modelo desenvolvido neste trabalho, mesmo que uma validação completa não seja ainda possível.

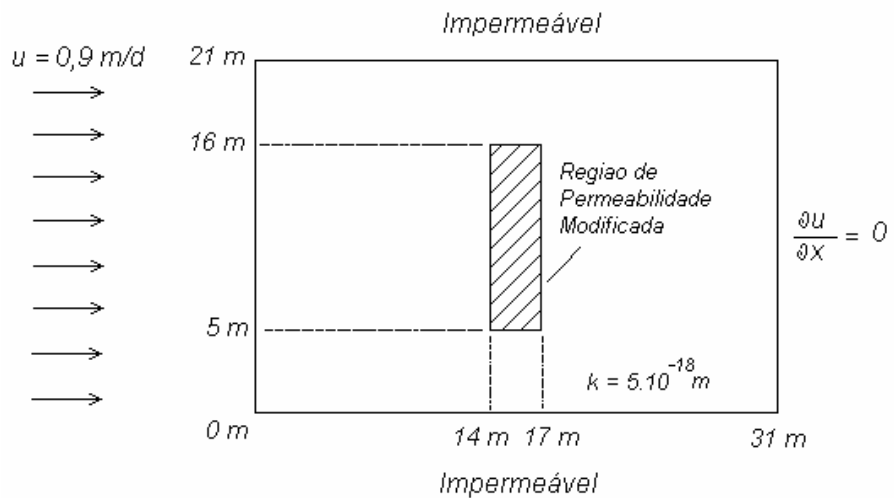
5.3 Simulação da Contaminação de um Aquífero Heterogêneo

Entende-se, aqui, por heterogêneo aquele aquífero que se encontra num domínio caracterizado por apresentar regiões com diferentes permeabilidades hidráulicas. Resolver-se-á dois casos de contaminação com gasolina. Nestes casos todas as condições iniciais e de contorno hidrogeológicas e cinéticas permanecem inalteradas, com exceção da permeabilidade hidráulica da região central do domínio, que assumirá valores diferentes para cada situação, isto é, no primeiro caso a permeabilidade será próxima de zero, e no outro caso a permeabilidade será maior que no restante do domínio.

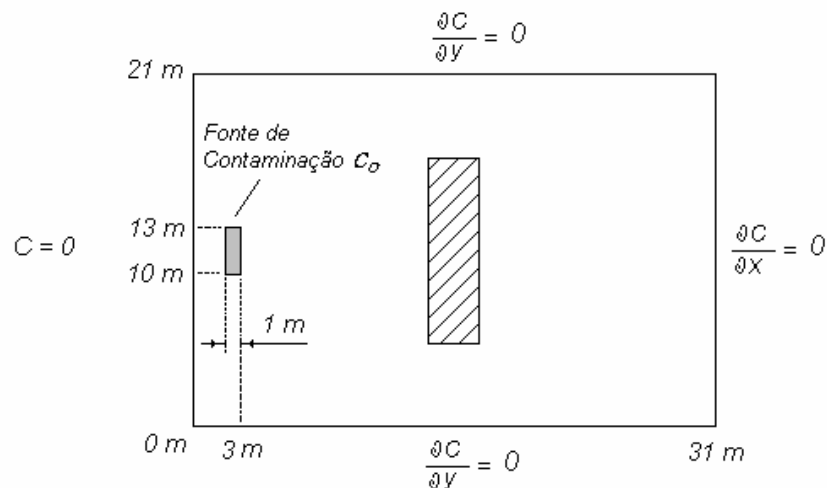
Ambos os casos simulam um derramamento de 30 kg (34,5 litros) de gasolina (BTEX) numa área de 3 m² de um aquífero formado a partir de argila fina de espessura 1 m, cuja permeabilidade é 5.10⁻¹⁸ m², apresentando velocidade prescrita de 0,9 m/d na face esquerda e derivada nula na face direita. As outras faces são impermeáveis. O domínio analisado de 31 x 21 m foi discretizado em uma malha de 31 x 21 volumes. O fator de retardo foi fixado R=1,2. A dispersividade longitudinal $\alpha_L = 0,26$ m e a transversal $\alpha_T = 0,015$ m. A solubilidade máxima dos BTEX foi assumida como sendo 1 g/l².

² Segundo HOWARD (1990) a solubilidade aquosa dos hidrocarbonetos puros benzeno, tolueno e o-xileno é, respectivamente, 1791 mg/l, 535 mg/l e 175 mg/l. O valor adotado de 1000 mg/l não foi resultado de cálculo, contudo, em situações práticas deve-se calcular a solubilidade dos BTEX considerando a contribuição de cada um dos constituintes para a determinação de uma solubilidade média.

A Figura 5.9 apresenta as condições de contorno para este problema. A diferença nos dois casos simulados, conforme comentado anteriormente, é a permeabilidade da região destacada na parte central do domínio, que no primeiro caso é praticamente zero (material rochoso, por exemplo), enquanto que no segundo caso assume o valor de $5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2$, típico de um cascalho muito grosso, portanto com alta permeabilidade hidráulica.



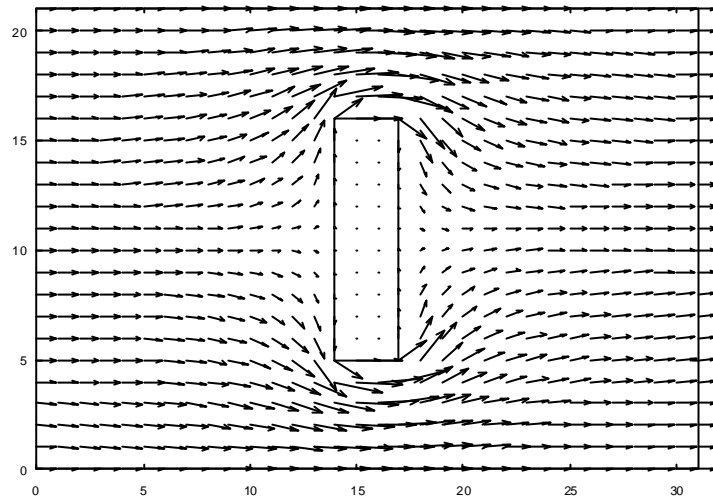
(a)



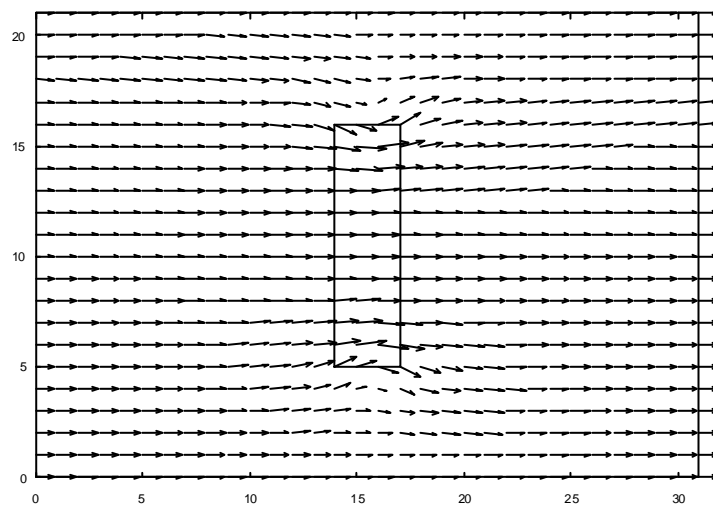
(b)

Figura 5.9 – (a) Condições de contorno hidráulicas, e (b) Condições de contorno de concentração do problema de contaminação de aquífero heterogêneo analisado

A solução hidrodinâmica está apresentada na Figura 5.10, onde se percebe que no primeiro caso o escoamento desvia a região de baixa permeabilidade, enquanto que esta mesma região atrai o escoamento no segundo caso, uma vez que sua permeabilidade, agora, é bem maior que a do restante do domínio.



(a)



(b)

Figura 5.10 – Vetores velocidade para os casos de (a) permeabilidade próxima de zero e (b) permeabilidade $5 \cdot 10^7$ m^2 na região destacada do aquífero dado pela Figura 5.9, mantida a permeabilidade em $5 \cdot 10^{-18}$ m^2 no restante do domínio

O transporte de contaminante sem decaimento foi simulado para ambos os casos e para seis tempos distintos: 10, 30, 50, 60, 70 e 75 dias e passo temporal, Δt , igual a 0,1 dia. A Figura 5.11 (a) apresenta as isoconcentrações para o primeiro caso, onde nota-se que num primeiro instante a região de baixa permeabilidade funciona como uma barreira de contenção, não impedindo, no entanto, a propagação da contaminação. Também é evidente que a condição de contorno denominada “localmente parabólica” à jusante do escoamento, conseguiu representar fielmente a saída de massa do domínio analisado.

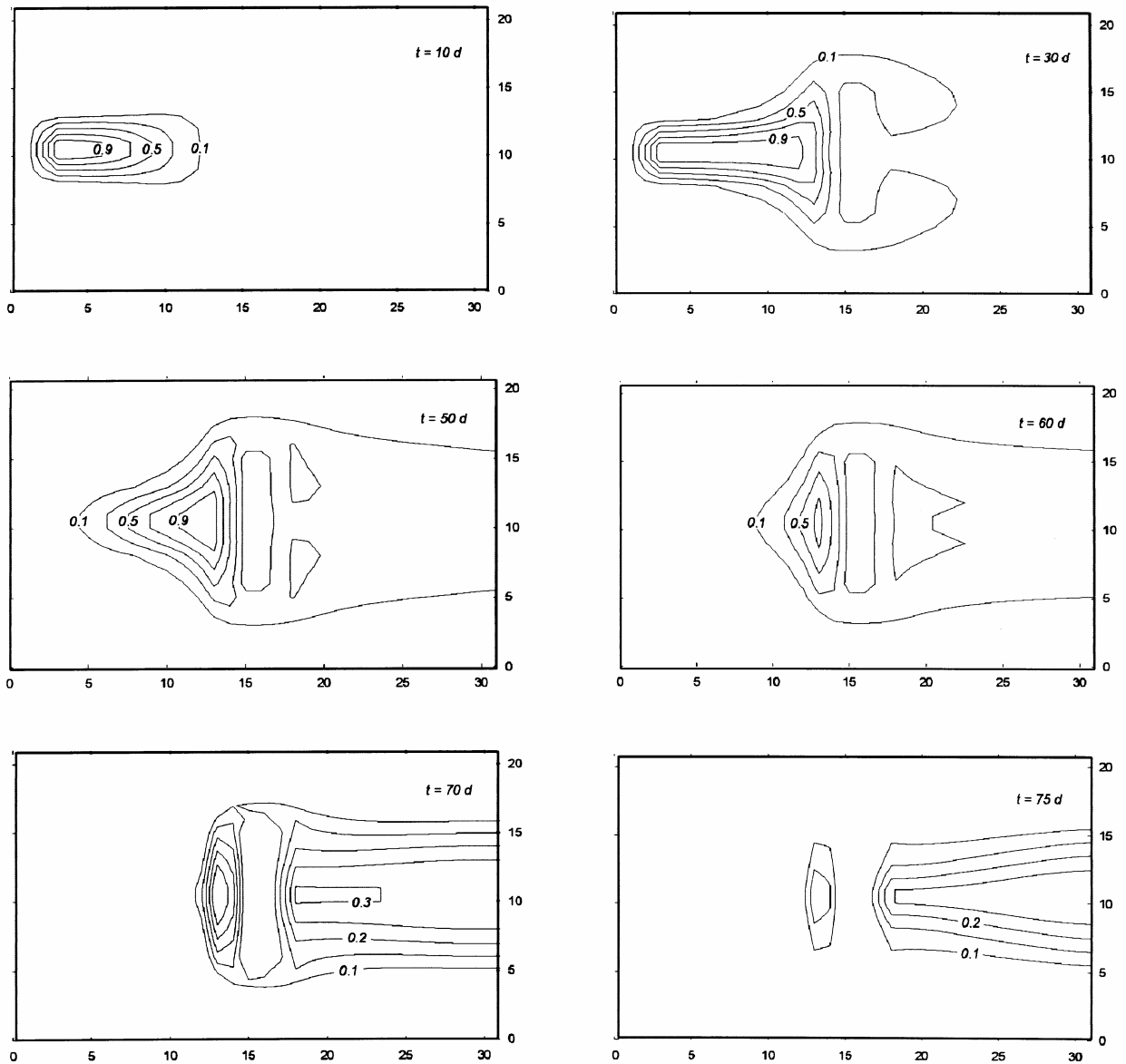
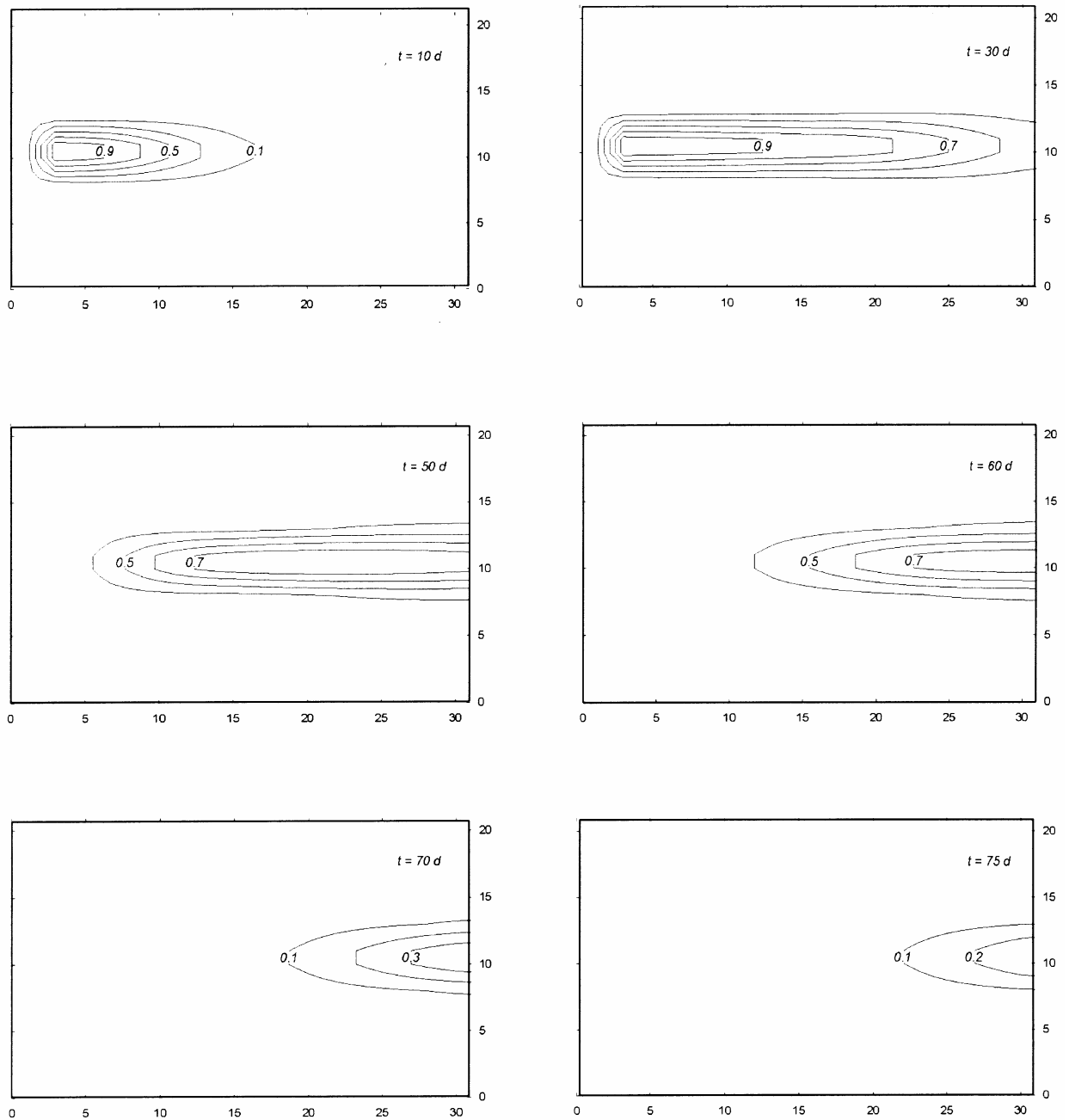


Figura 5.11 (a)



(b)

Figura 5.11 – Concentração de poluente para os casos de (a) permeabilidade próxima de zero e (b) permeabilidade $5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2$ na região destacada do aquífero dado pela Figura 5.9, para os tempos de 10, 30, 50, 60, 70 e 75 dias

Na Figura 5.11 (b) a região central torna-se altamente permeável em comparação com o restante do domínio, o que implica na tendência natural do escoamento transportar o poluente para dentro dela. Percebe-se, nos dois casos, que entre 30 e 50 dias a massa da fonte esgotou-se

complemente, pois o pico de concentração em $t = 50$ dias já está bem afastado da posição em que se localiza a fonte da contaminação.

Por outro lado, a Figura 5.12 apresenta o comportamento da massa dissolvida da fonte, calculada conforme a Eq. 4.54, para os dois casos simulados. Percebe-se que em ambos os casos toda a massa dissolve-se, em praticamente, 40 dias. Como era de se esperar, no segundo caso (com a região central altamente permeável) a fonte de contaminação esgotasse mais rapidamente.

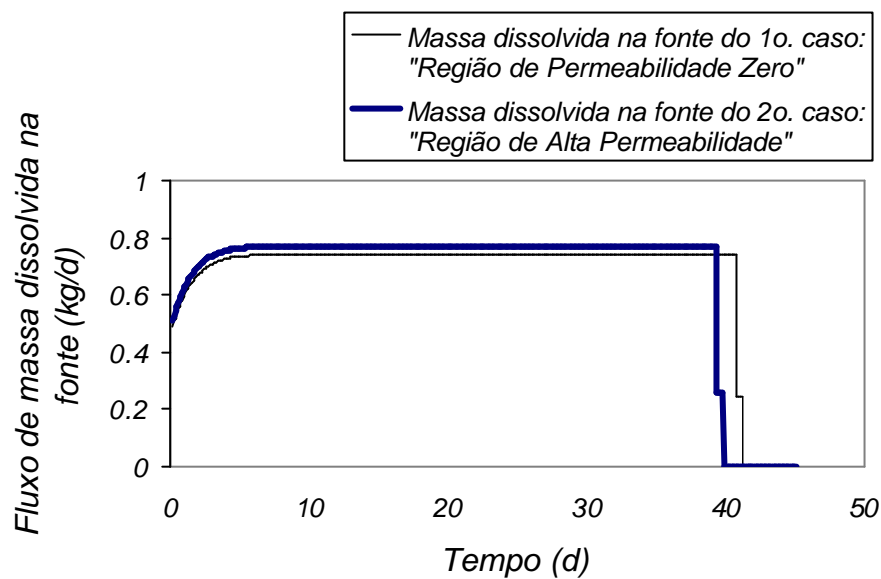


Figura 5.12 – Fluxo de massa dissolvida na fonte, comparando os casos em que a região central tem alta e baixa permeabilidade

5.4 Simulação de um Derramamento de Gasolina Acrescida de Álcool no Solo

Apresenta-se a seguir os resultados numéricos de um derramamento de gasolina acrescida de álcool. Para facilitar a interpretação dos resultados o problema é resolvido unidimensionalmente. O caso envolve o vazamento de 100 l de gasolina comercial brasileira, que é composta de 24 l de álcool e 76 l de gasolina pura. Neste momento poder-se-ia simular os

elementos BTEX como um todo, no entanto, optou-se em simular apenas o benzeno. Desta forma, assume-se que a fração volumétrica do benzeno na gasolina é 0,42 %, logo tem-se 0,32 l de benzeno derramados. Sendo a sua densidade igual a 0,87 kg/l, tem-se 0,277 kg de benzeno. Pela Lei de Raoult, estima-se que, no máximo, 18 mg/l de benzeno solubizará na solução aquosa. No entanto, a presença do etanol aumentará a solubilidade do benzeno, de acordo com a Eq. (2.6). Neste caso, a solubilidade do benzeno na água pura, S_w , assume o valor de 18 mg/l. Sendo a fração volumétrica do etanol na gasolina, f_c , igual a 0,24 e o aumento relativo de solubilidade, \bar{b} , para o benzeno igual a 0,665, a solubilidade do benzeno na mistura binária, S_m , será 26 mg/l (pelo fenômeno da co-solvência). Este valor será, portanto, a concentração prescrita que representará o ponto de contaminação enquanto não se dissolver toda a massa da fonte (0,277 kg). Se a massa do etanol, contudo, esgotar-se antes da do benzeno, a solubilidade deste volta a ser 18 mg/l até o esgotamento da massa da fonte do benzeno. Sendo a densidade do etanol igual a 0,79 kg/l, tem-se uma massa de 19 kg de etanol. Esta massa se dissolverá instantaneamente, uma vez que a solubilidade do etanol na água é infinita.

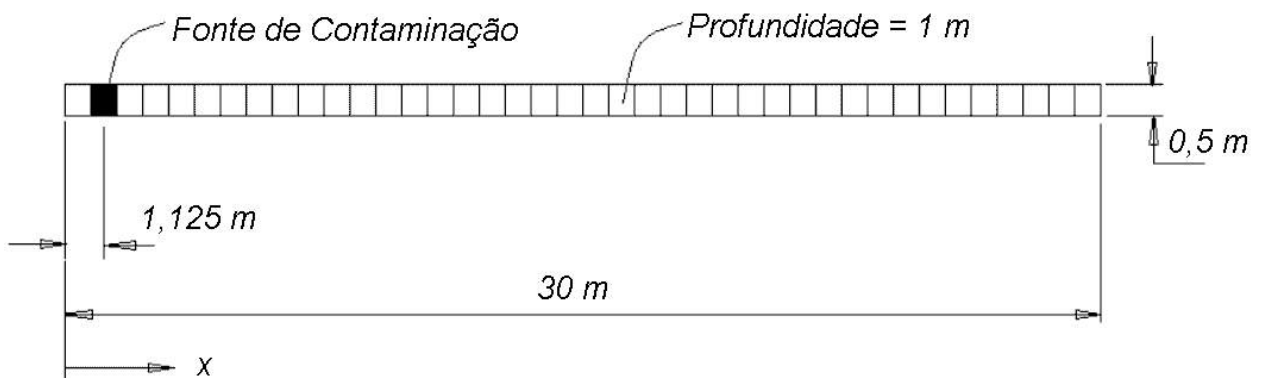


Figura 5.13 – Domínio físico do problema unidimensional de contaminação de benzeno acrescido de álcool

O domínio foi limitado em 30 m, e discretizado em 40 volumes conforme apresenta a Figura 5.13. A fonte de contaminação localiza-se em $x = 1,125$ m. As condições de contorno são $C(0,t) = 0$ e derivada nula em $x = 30$ m. Os valores adotados para o coeficiente de decaimento de

1ª. ordem, I , foram $0,1 \text{ d}^{-1}$ e $0,2 \text{ d}^{-1}$, para o benzeno e para o etanol, respectivamente. O fator de retardo da pluma, R , é 1 para o etanol e 1,12 para o benzeno. A velocidade da água subterrânea foi estimada em $0,25 \text{ m/d}$ e a dispersividade longitudinal, α_L , $0,01 \text{ m}$. Quanto ao valor mínimo da concentração de álcool capaz de retardar a biodegradação do benzeno, ainda não se tem estimativas. Porém, pesquisas tem sido feitas para encontrar este valor. Adotamos para a simulação 3 mg/l .

A Figura 5.14 apresenta os resultados da concentração adimensionalizados na forma C/C_{fonte} , onde C_{fonte} é o valor inicial prescrito de concentração que, para o benzeno é 26 mg/l e para o etanol 50.666 mg/l (valor obtido pela divisão da massa de etanol pelo volume ocupado pela fonte). Como esperado, na Figura 5.14 (a) a pluma de benzeno encontra-se adiantada em relação à do álcool, pois o coeficiente de decaimento deste é maior que daquele. Ainda na Figura 5.14, de (b) a (f), torna-se visível a tendência da biodegradação do benzeno apenas nas regiões em que a pluma de álcool é menor que o valor fixado de 3 mg/l , embora a curva do etanol, a partir de (d) a (f) seja imperceptível graficamente, mostrando coerência física, uma vez que a tendência verificada pelos trabalhos pesquisados é a opção da degradação do álcool pelos microorganismos, por ser um substrato mais simples, consumindo de forma prematura os aceptores de elétrons. A partir de (g), ou seja, depois dos primeiros 120 dias a pluma de álcool foi totalmente consumida e a biodegradação do benzeno torna-se, agora, independente. Na verdade, a partir dos 30 dias não existe mais massa de etanol na fonte e isto é comprovado pela solubilidade do benzeno que diminuiu em virtude do desaparecimento do efeito de co-solvência, em $x = 1,125 \text{ m}$ na Figura 5.14 (d). Um comportamento curioso é verificado em (e) e (f), porque nestas figuras apareceu um “vale” por volta de $x = 5 \text{ m}$, criado pela biodegradação do benzeno nesta região, ocasionada pela

ausência local do etanol³. Por um período de tempo, dos 120 aos 300 dias, a pluma de benzeno permaneceu inalterada, como pode ser vista em (g) e (f), uma vez que a fonte de benzeno conseguiu suprir a massa perdida por biodegradação. No entanto, por volta dos 320 dias, Figura 5.14 (i), toda a massa da fonte de benzeno localizada em $x = 1,125$ m, começa a se esgotar, e o seu desaparecimento passa a ser rápido, como se percebe pela queda do pico de concentração, que nos tempos de simulação anteriores estava fixo em $C/C_{fonte} = 1$. Prova disto é que a Figura 5.14 (j) mostra que por volta dos 330 dias, ou seja, apenas 10 dias depois, o pico de concentração não passa dos 15 %, em relação a concentração inicial da fonte.

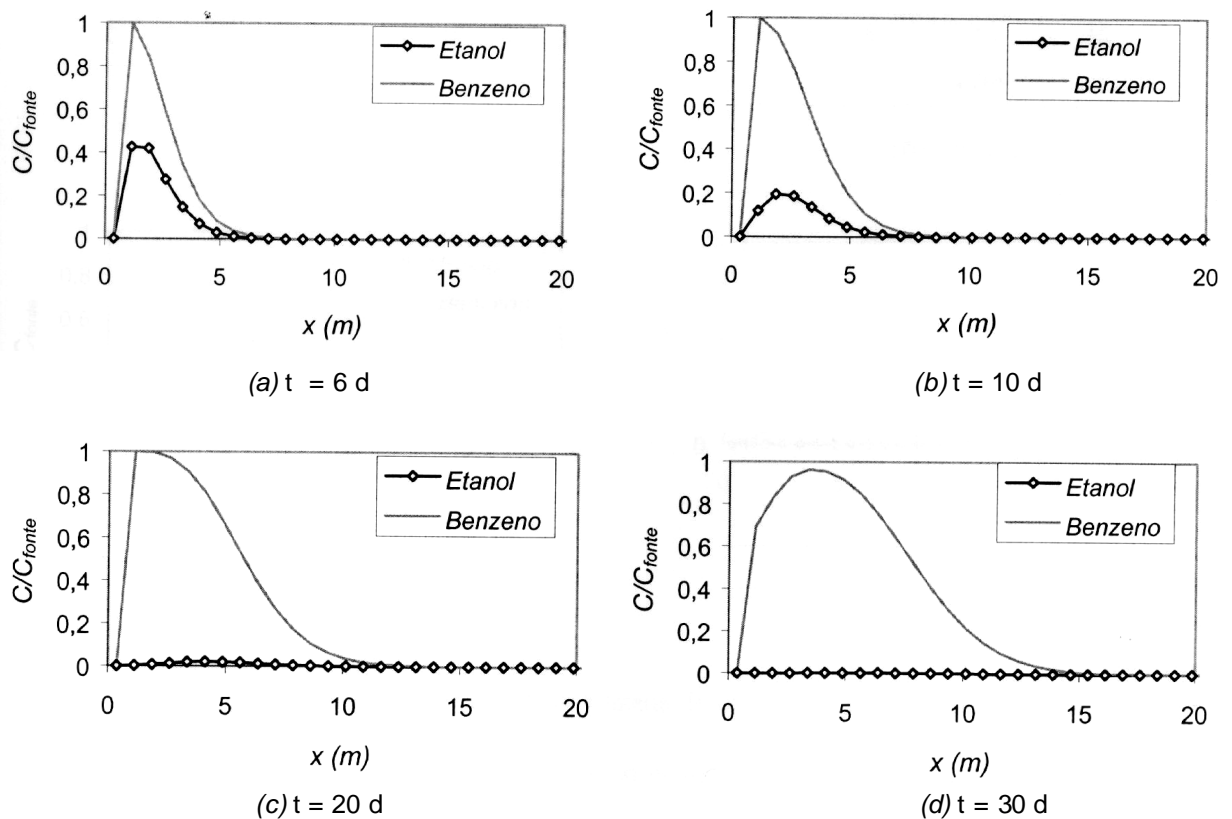


Figura 5.14 – (a) a (d)

³ A visualização gráfica da pluma de etanol não foi possível nestas figuras, porque os níveis de concentração do etanol, embora não sejam desprezíveis, são demasiadamente pequenos para propiciar variações sensíveis na escala plotada.

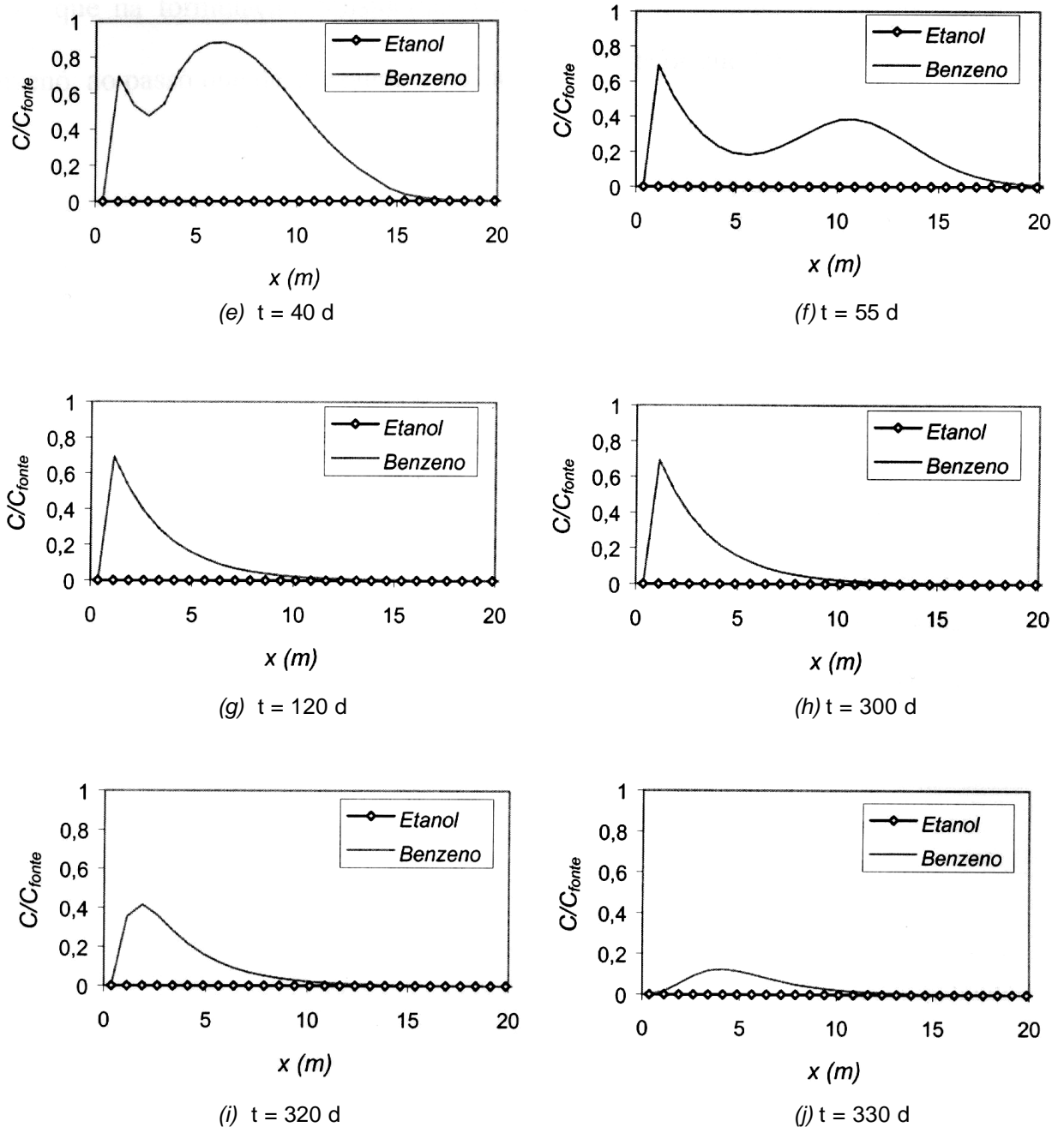


Figura 5.14 – Gráficos da concentração adimensionalizada de benzeno e etanol em função da distância, para diversos tempos de simulação

Ainda uma comparação merece ser feita entre os modelos que desconsideram a presença do etanol e o modelo proposto neste trabalho. A Figura 5.15 apresenta os resultados para um tempo de simulação de 320 dias. Nota-se que não é desprezível a diferença entre os resultados, embora os picos de concentração estejam próximos. A grande diferença reside nos valores destes

picos, que na formulação considerando o etanol supera os 40 % da solubilidade máxima do benzeno, ao passo que desprezando a influência do álcool é menor que 10 %.

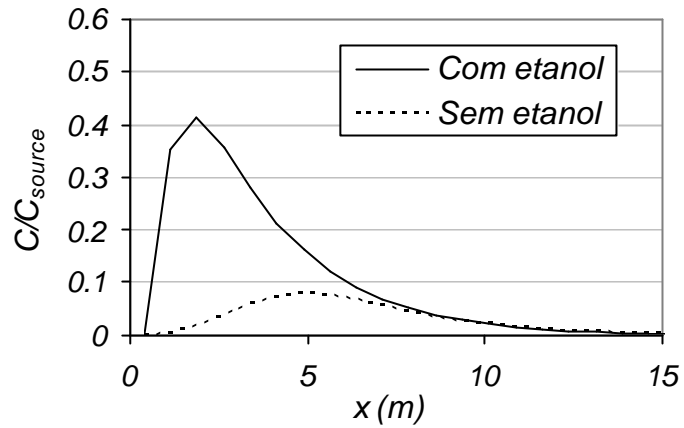


Figura 5.15 – Comparação da concentração adimensionalizada de benzeno, em função da distância, entre as formulações que desconsideram o etanol na gasolina e o modelo proposto neste trabalho, para um tempo de simulação de 320 dias

6. Conclusões e Sugestões

O trabalho aqui proposto teve por contribuição principal fornecer uma ferramenta numérica que apresente resultados confiáveis e rápidos, do ponto de vista de avaliação de impacto ambiental, do problema de derramamento de gasolina acrescida de álcool (denominada de a “gasolina brasileira”) nos solos, importante causador da contaminação dos lençóis freáticos. Neste sentido, procurou-se contribuir com os órgãos públicos, entidades não-governamentais e agências de proteção ao meio ambiente, que podem dispor de um instrumento capaz de suportar uma tomada de decisão, e, principalmente, ao contrário do que tem acontecido no Brasil até agora, possibilitar que ações de cunho ecológico sejam tomadas baseadas numa fundamentação física e matemática do fenômeno.

Na verdade, apresenta-se na literatura uma infinidade de soluções tanto numéricas, como analíticas ou semi-analíticas do problema de vazamento de petróleo, no entanto, não se encontrou nestes a modelagem matemática que relevasse a particularidade da presença do etanol (álcool) misturado à gasolina. Neste sentido, a inclusão do fenômeno da co-solvência no modelo e a aplicação da Lei de Raoult na definição da massa dissolvida de fontes de contaminação, podem ser considerados também importantes contribuições. Os resultados do presente trabalho 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.

A carência de pesquisas experimentais de campo, impossibilitaram a validação física do modelo completo, como o proposto neste trabalho¹. No entanto, os resultados apresentados no capítulo anterior, validados numericamente e dotados de coerência física, justificaram a apresentação de resultados inéditos, tais como os apresentados, passíveis de comparações numéricas e experimentais, encorajando e estimulando novas pesquisas nesta área.

O fato de a modelagem da biodegradação a partir de uma reação de decaimento de 1ª ordem constituir-se em apenas um termo da equação, implica na facilidade de alteração para outros tipos de cinética de biodegradação, oportunizando futuras investigações.

Outras contribuições menos destacadas ao longo do trabalho, mas não menos importantes que as demais podem ainda ser mencionadas. Uma delas foi a dedução da equação de transporte convenientemente realizada (Apêndice C), baseada numa análise física do problema. Uma dedução com tal característica não foi encontrada na bibliografia. Além disso, foi justificado a utilização das derivadas cruzadas no modelo, a partir da simulação de um problema simples de contaminação unidimensional, submetido a alteração do sistema de referência. A ausência destes termos em diversos modelos, não tem sido justificado convenientemente nos trabalhos pesquisados.

Com respeito, ainda, às derivadas cruzadas, foi proposta uma função de interpolação que relevasse a existência de regiões de baixa permeabilidade no domínio, deslocando desta forma, a aproximação da derivada para o lado conveniente, ponderadamente. Como não se encontrou procedimento semelhante na bibliografia, novos estudos nesta área são estimulados para a

¹ KONIKOW e BREDEHOEFT (1992) afirmaram que se o modelo proposto nesta dissertação, por exemplo, dependesse de sua validação física para sua aprovação, jamais seria aprovado. Segundo eles, nenhum modelo de água subterrânea é passível de ser validado. Há outros trabalhos, no entanto, que definem de outra forma a validação e por isso passa a ser um processo viável (TSANG, 1991).

implementação de funções de interpolação mais específicas e apropriadas, que gerem o mínimo de oscilações e difusões numéricas.

O fato de este modelo ter sido implementado computacionalmente na linguagem C++, pode torná-lo facilmente utilizável, com grande portabilidade e com excelente saída gráfica, características estas disponibilizadas a partir dos modernos recursos computacionais desenvolvidos no SINMEC (*Laboratório de Simulação em Mecânica dos Fluidos e Transferência de Calor*), como a COI-lib 2.0 (*Classes and Objects for Interfacing*), que é implementada na linguagem C++ e roda em plataformas UNIX/ X-Windows e microcomputadores pessoais padrão IBM. Esta preocupação é importante se o interesse é fazer com que o algoritmo desenvolvido passe a ser usado pelos órgãos de controle ambiental e empresas. Por isso um aluno da iniciação científica está trabalhando para interfacear este modelo e torná-lo disponível para os próximos meses.

Baseado na bibliografia, verificou-se que, das duas dificuldades encontradas na década de 70 para a solução de situações práticas, que são (1) incertezas envolvidas na determinação dos dados de entrada, especialmente velocidades e dispersividades, e (2) dificuldades numéricas envolvidas na solução dos modelos, a primeira dificuldade ainda constitui-se num “gargalo”, que se traduz em imperfeitas calibrações do modelo, em alguns casos (ANDERSON, 1979).

Como visto, este trabalho não relacionou outros aspectos que podem afetar o comportamento dos hidrocarbonetos monoaromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em sistemas subsuperficiais em presença de etanol, como a possibilidade do aumento da mobilidade dos BTEX dissolvidos na água subterrânea, isto é, a redução dos coeficientes de sorção. Ainda, a hipótese assumida aqui de que o coeficiente b na equação da isoterma de Freundlich assume o valor 1.0, tornando-a uma isoterma linear, pode ser mais bem explorada experimentalmente e numericamente, sendo que outros valores de b , possivelmente tornem o

resultado de uma simulação numérica ainda mais próximo da realidade. Considera-se que estes aspectos, ainda desconhecidos, constituem-se em áreas promissoras para pesquisas futuras.

Finalmente, este trabalho representou um esforço interdisciplinar, como o almejado por EVENSON *et al.* (1974) há mais de duas décadas, em reunir especialidades de áreas de remediação natural e de escoamentos, e simulação numérica em fluidos, com o objetivo de desenvolver ferramentas de interesse prático. Ao mesmo tempo, aprofundam-se questões científicas ainda não conhecidas sobre a gasolina brasileira, em função da adição de álcool na mesma.

7. Referências Bibliográficas

- AMERICAN METHANOL INSTITUTE, 1998. *Evaluation of the Fate and Transport of Ethanol in the Environment*. By Malcolm Pirnie, Inc., Washington, DC 20006, November.
- ANDERSON, M. P., 1979, *Using Models to Simulate the Movement of Contaminants through Ground Water Flow System*, *CRC Critical Rev. Environ. Control*, Chemical Rubber Co. 9:96.
- BANERJEE, S., YALKOWSKY, S. H., 1988. *Cosolvent-Induced Solubilization of Hydrophobic Compounds into Water*. *Analytical Chemistry*, v. 60, p. 2153-2155.
- BEAR, J., 1969. *Flow through Porous Media*, (R. J. M. De Wiest, ed.), pp. 109-199. Academic Press, New York.
- BEAR, J., 1972. *Dynamics of Fluids in Porous Media*, American Elsevier, New York.
- BEAR, J., 1979. *Hydraulics of Groundwater*, McGraw-Hill, New York, pp. 268-269.
- BEDIENT, P. B., RIFAI, H. S., NEWELL, C. J., 1994. *Ground Water Contamination: Transport and Remediation*. Prentice-Hall PTR, NEW JERSEY.
- BEJAN, A., 1995. *Convection Heat Transfer*. John Wiley & Sons, New York.
- BORDEN, R. C., BEDIENT, P. B., 1986. *Transport of Dissolved Hydrocarbons Influenced By Oxygen-Limited Biodegradation: I. Theoretical Development*. *Water Resources Research*, 13: 1973-1982.
- BRATBERG, D., HOPKINS, L., 1995. *Risk Based Corrective Action and Risk Assessment Procedures in the United States: a 1995 Survey*. In: *Proceedings of the 1995 Petroleum*

Hydrocarbon and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection, and Restoration Conference, Houston, Texas. Nov. p. 25-31.

BURNETT, R. D. and FRIND, E. O., 1987. *Simulation of Contaminant Transport in Three Dimensions, 2. Dimensionality Effects*, Water Resour. Res., Vol. 23, No. 4, pp. 695-705.

CADORIN, M., 1996. *Comunicação pessoal*, Presidente da Fundação de Meio Ambiente, Joinville, SC.

CHAPELLE, F. H., 1992. *Ground-water Microbiology and Geochemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, NY.

CHEN, Y. M., ABRIOLA, L., ALVAREZ P., ANID, P., and VOGEL, T., 1992. *Modeling Transport and Bioremediation of Benzene and Toluene in Sandy Aquifer Material: Comparison with Experimental Measurements*, Water Resour. Res., 28, no. 7: 1833-1847.

CORSEUIL, H. X., 1992. *Enhanced Degradation of Monoaromatic Hydrocarbons in Sandy Aquifer Materials by Inoculation Using Biologically Active Carbon Reactors*. PhD dissertation, Ann Arbor, MI, EUA.

CORSEUIL, H. X., ALVAREZ, P. J. J., 1996. *Implications of the Presence of Ethanol on Intrinsic bioremediation of BTX Plumes in Brazil*. Hazardous Materials, 13 (2): 213-221.

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.

- CUSTÓDIO, E. e LLAMAS, R., 1999. *AFER's Internacionais*, no. 45-46, pp. 35-57.
- DOMENICO, P. A., 1987. *An Analytical model for Multidimensional Transport of a Decaying Contaminant Species*. *Journal of Hydrology*, 91, 49-58.
- DULLIEN, F. A. L., 1992. *Porous Media: Fluid Transport and Pore Structure*. 2nd. Ed., Academic Press, Inc., San Diego, California.
- EVENSON, D. E., ORLOB, G. T. and LYONS, T. C., 1974. *Ground-water Quality Models: What They Can and Cannot Do*, *Ground Water*, 12, 97.
- 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.
- GUARNACCIA, J., PINDER, G., FISHMAN, M., 1997. *NAPL: Simulator Documentation*. National Risk Management Research Laboratory, EPA/600/R-97102, October.
- HIRSCH, P., RADES-ROHKOHL, 1983. *Microbial Diversity in a Ground-Water Aquifer in Northern Germany*, *Appl. Environ. Microbiol.*, 24, 183-200.
- HOWARD, P. H., 1990. *Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals*. Vol. I and II, Lewis Publishers, Inc, Chelsea, MI.
- HUBBARD, C. E., BARKER, J. F., O'HANESSIN, S. F., VANDEGRIENDT, M. and GILLHAM, R. W., 1994. *Transport and Fate of Dissolved Methanol, Methyl-Tertiary-Butyl-Ether, and Monoaromatic Hydrocarbons in a shallow Sand Aquifer*, Health and Environmental Science Department, API Publication Number 4601, American Petroleum Institute, Washington, DC.

- HUTCHINS, S. R., SEWELL, G. W., KOVACS, D. A., and SMITH, G. B., 1991. *Biodegradation of Aromatic Hydrocarbons by Aquifer Microorganisms under Denitrifying Conditions*. Environ. Sci. Technol., v. 25, pp. 68-76.
- JORNAL A NOTÍCIA, 1999. Manchete Entitulada: *Postos Orientados para Substituição de Tanques*, Joinville SC, 11/02.
- KARICKHOFF, S.W., BROWN, D. S., and SCOTT, T. A., 1979. *Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments and Soils*, Water Resour. Res., 13, 241-248.
- 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.
- KONIKOW, L.F., and BREDEHOEFT, J. D., 1992. *Ground-water Models Cannot be Validate*, Adv. Water Resour., 15, 75-83.
- LAGREGA, M. D., BUCKINGHAM, P L., and EVANS, J. C., 1994. *Hazardous Waste Management*. McGraw-Hill, Inc.
- LEIJ, F. J., and DANE, J. H., 1990. *Analytical Solutions of the One-Dimensional Advection Equation and Two- or Three-Dimensional Dispersion Equation*. Water Resources Res., v. 26, no. 7, p. 1475-1482.
- LICTHFIELD, J. H., CLARK, L. C., 1973. *Bacterial Activities in Ground Waters Containing Petroleum Products*, Pub. 4211, Am. Petrol. Inst., Washington, D. C.
- LIU, I., SAMPAIO, R., 1980. *Sobre a Força Resistiva em Meios Porosos Anisotrópicos*. Revista Brasileira de Ciências Mecânicas, Vol. II, abril.

- MACKAY, D. M., ROBERTS, P. V., and CHERRY, J. A., 1985. *Transport of Organic Contaminants in Groundwater*. Environ. Sci. Technol., v. 19, no. 5, p. 384-392.
- MALISKA, C. R. e MALISKA Jr., C. R., 1994. *A Finite Volume Method Using Voronoi Grids for the Solution of Miscible Displacement in Porous Media*, RBCM – J. of the Braz. Soc. Mechanical Sciences, Vol. XVI - nº 4 – pp. 415-422.
- MALISKA, C. R., 1981. *A Solution Method for Three-Dimensional Parabolic Fluid Flow Problems in Nonorthogonal Coordinates*, PhD. Thesis, University of Waterloo, Waterloo, Canada.
- MALISKA, C. R., 1995. *Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional*, LTC – Livros Técnicos e Científicos S.A., Rio de Janeiro, Brasil.
- MATALAS, N. C., LANDWEHR, J. M. and WOLMAN, M. G., 1982. *Prediction in Water Management*. In Scientific basis of water-resource management. National Academy Press, Washington, DC.
- McKEE, J. E., LAVERTY, F. B., HERTEL, R. M., 1972. *Gasoline in Ground Water*, J. Water Pollut. Control. Fed., 44(2), 293-302.
- MELO, F. H.; PELIN, E. R., 1984. *As soluções energéticas e a economia brasileira*. Hucitec, 146 p., São Paulo.
- MOLSON, J. W., 1999. *BIONAPL-3D User Guide*. University of Waterloo, Department of Earth Sciences, Waterloo, Ontario, Canada.
- MUNOZ, J. F. and IRARRÁZAVAL, M. J., 1998. *A Numerical Model for Simulation of Bioremediation of Hydrocarbons in Aquifers*, Ground Water, vol. 36, No. 2, pp. 215-224.

NATIONAL GROUND WATER ASSOCIATION, 1995. *Introduction to Risk-Based Corrective Action (RBCA) Process and Exposure/Risk Decision Support System (DSS)*. HOUSTON, TEXAS.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL., 1993. *In Situ Bioremediation: When does it work?*. National Academic Press, Washington, D. C. 250 p.

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.

ORESQUES, N., SHRADER-FRECHETTE, K., and BELITZ, K., 1994. *Verification, Validation, and Confirmation of Numerical Models in the Earth Sciences*, Science, vol. 263: 641-646, 4 February.

PETROBRÁS, 1995. *Relatório Anual de Atividades*, Rio de Janeiro.

PINDER, G. F., 1973. *A Galerkin Finite Element Simulation of Groundwater Contamination on Long Island, New York*, Water Resources Res., 9(6), 108-120.

POPPER, S. K., 1959. *The Logic of Scientific Discovery*. Harper and Row, New York.

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.

RAITHBY, G. D., and TORRANCE, K. E., 1974. *Upstream-Weighted Differencing Schemes and Their Application to Elliptic Problems Involving Fluid Flow*, Computers E Fluids, Vol. 2, p. 191-206.

REBOUÇAS, ALDO DA CUNHA, 1994. *Caderno Técnico*. ABAS, no. 3.

REVISTA CREA RJ, 1999. pg. 18/19.

RIFAI, H. S. and BEDIENT, P. B., 1990. *Comparison of Biodegradation Kinetics with an Instantaneous Reaction Model for Groundwater*. Water Resources Research, Vol. 26, No. 4, Pages 637-645.

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.

SANTOS, R. L. A., PEDROSA Jr., O. A., and CORREA, A. C. F., 1992. *An Efficient Finite-Volume Approach for Modeling Miscible Displacement*, II Latin-American Petroleum Engineering Conference, Caracas, Venezuela, March.

SCHEIDEGGER, A., 1960. *Physics of Flow Through Porous Media*. University of Toronto Press, Toronto, Canada.

SCHIRMER, M., MOLSON, J. W., and BARKER, J. F., 1999. *The Potential Impact of Alcohol as a Gasoline Oxygenate on BTEX Degradation at Spill Sites*. Petroleum Hydrocarbons Conference, Nov. 17-19, Houston, Texas.

SCHWARZENBACH, R. P., GSCHWEND, D. M., and IMBODEN, D. M., 1993. *Environmental Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York.

- STRACK, O. D. L., 1992. *A Mathematical Model for Dispersion With a Moving Front in Groundwater*, Water Resources Research, Vol. 28, no. 11, pages 2973-2980, November.
- SUDICK, E. A., 1989. *The Laplace Transform Galerkin Technique: A Time-Continuous Finite Element Theory and Application to Mass Transport in Groundwater*. Water Resour. Res., 25(8), 1833-1846.
- 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.
- THIEM, S. M.; KRUMME, M. L.; SMITH, L. R.; TIEDJE, J. M., 1994. *Use of Molecular Techniques to evaluate the Survival of a Microorganism Injected into an Aquifer*. Appl. Environ. Microbiol., 60(4): 1059-1067.
- TSANG, C. F., 1991. *The Modeling Process and Model Validation*, Ground Water, 29, No. 6, 825-831.
- VAN DOORMAAL, J. P. and RAITHBY, G. D., 1984. *Enhancements of the SIMPLE Method for Predicting Incompressible Fluid Flow*, Numerical Heat Transfer, vol. 7, p. 147-163.
- 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.
- WIEDEMEIER, T., WILSON J. T., KAMPBELL, D. H., MILLER, R. N., HANSEN, J. E., 1995. *Technical Protocol for Implementing Intrinsic Remediation with Long-Term Monitoring for Natural Attenuation of Fuel Contamination Dissolved in Groundwater*. Vol. 1, Air Force Center for Environmental Excellence, San Antonio, TEXAS.

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.

YALKOWSKY, S. H., and BANERJEE, S., 1992. *Aqueous Solubility: Methods of Estimation for Organic Compounds*, Marcel Dekker, Inc., New York.

Apêndice A – Parâmetros Físico-Químicos Necessários

Em todos os estudos técnicos (analíticos e numéricos) a grande dificuldade da engenharia é o conhecimento com fidelidade dos parâmetros físico-químicos que alimentam o modelo matemático.

O crescente desenvolvimento dos métodos numéricos e do aumento de velocidade dos computadores, permitindo que modelos matemáticos complexos sejam resolvidos, só terá reflexos importantes no entendimento dos fenômenos se os parâmetros físico-químicos forem conhecidos com precisão.

A.1 Equação de Transporte de Massa

A.1.1 Coeficiente de Dispersão - D_{ij}

O coeficiente de dispersão D_{ij} é um tensor de segunda ordem e em modelos de transporte de contaminantes é um valor empírico e função forte da escala (SCHNOOR, 1996). Conforme proposto por SCHEIDEGGER (1960), um fator de escala é usado que se relaciona com um comprimento de escala em colunas de solo em laboratórios e testes de campo. Este fator positivo, que tem unidade de comprimento, é chamado de *dispersividade* (\mathbf{a}).

O coeficiente de dispersão está diretamente relacionado com a velocidade do escoamento do meio poroso e sintetiza dois termos: a mecânica de dispersão hidrodinâmica e a difusão molecular. Para um meio isotrópico, suas componentes cartesianas em (x, y) são representadas como (BEAR, 1969)

$$D_{.xx} = \mathbf{a}_T |\vec{V}| + (\mathbf{a}_L - \mathbf{a}_T) \frac{u^2}{|\vec{V}|} + D_* \quad (\text{A1})$$

$$D_{yy} = \mathbf{a}_T |\vec{V}| + (\mathbf{a}_L - \mathbf{a}_T) \frac{v^2}{|\vec{V}|} + D_* \quad (\text{A2})$$

$$D_{xy} = D_{yx} = (\mathbf{a}_L - \mathbf{a}_T) \frac{uv}{|\vec{V}|} \quad (\text{A3})$$

onde \mathbf{a}_L é a dispersividade longitudinal, \mathbf{a}_T a dispersividade transversal, u e v as componentes do vetor velocidade intersticial da água no meio poroso, $|\vec{V}|$ é o módulo deste vetor velocidade e D_* é o coeficiente de difusão molecular, da ordem de $10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ e, portanto geralmente insignificante em situações práticas (SCHNOOR, 1996). A dispersividade é maior na direção do fluxo, e a dispersividade vertical, \mathbf{a}_V , é usualmente pequena, isto é,

$$\mathbf{a}_L \geq \mathbf{a}_T \gg \mathbf{a}_V \quad (\text{A4})$$

Em SCHNOOR (1996) é apresentado valores experimentais para a dispersividade, também em acordo com aqueles apresentados por GELHAR *et al.* (1985), que recomendam valores da ordem de 10% da escala (comprimento estimado da pluma) para a dispersividade longitudinal (\mathbf{a}_L), ou

$$\mathbf{a}_L = 0.83[\log(\text{escala})]^{2.414}, \quad [m] \quad (\text{A5})$$

Por outro lado, propõe-se em SCHEIDEGGER (1960) expressões para as dispersividades, na forma

$$\mathbf{a}_L = \mathbf{b}_L \mathbf{d} \quad (\text{A6})$$

$$\mathbf{a}_T = \mathbf{b}_T \mathbf{d} \quad (\text{A7})$$

onde \mathbf{d} é o diâmetro médio do poro e \mathbf{b}_L e \mathbf{b}_T são valores da ordem de 1.75 e 0.055, respectivamente, e que, naturalmente, não podem ser considerados universais.

Como visto, as dispersividades transversal e longitudinal são difíceis de serem estimadas. É proposto por MURTY e SCOTT (1977) a determinação das dispersividades pelo método inverso, isto é, conhecido o campo de concentrações, resolve-se a equação de transporte para determinar as dispersividades. No entanto, encontra-se em GELHAR *et al.* (1992) e U. S. Environmental Protection Agency (1986) valores para a dispersividade transversal (α_T) da ordem de 10% a 33% da dispersividade longitudinal (α_L). Foram analisados 58 locais e suas respectivas dispersividades, e chegou-se a conclusão que em função da heterogeneidade destes diferentes locais, as medidas de laboratório não são recomendadas para uso em simulações de campo (GELHAR *et al.*, 1992).

Quanto ao coeficiente de dispersão longitudinal D , são apresentados valores em função da velocidade do lençol freático e da permeabilidade, conforme na Tabela (A1).

Tabela (A1) – Alguns Valores do Coeficiente de Dispersão Longitudinal (SCHEIDEGGER, 1960)

Velocidade (m/dia)	Permeabilidade, k, (Darcy)¹	Coeficiente de Dispersão, D, (cm^2/s)
0.7	7.2	$8,1 \cdot 10^{-5}$
5.3	7.2	$7,7 \cdot 10^{-4}$
27	0.4	$4 \cdot 10^{-3}$
40	7.2	$7,2 \cdot 10^{-3}$
165	7.7	$2 \cdot 10^{-2}$

¹ Darcy é a unidade de permeabilidade intrínseca, usada quase que universalmente na indústria petrolífera. Um Darcy tem o valor de $0,987 \cdot 10^{-8} cm^2$ (BEAR, 1969).

A.1.2 Porosidade – n

A porosidade n é definida como a razão entre o volume dos poros interconectados e o volume total do aquífero. Pode ser obtida diretamente a partir de dados de campo ou de modelos físicos. Alguns valores são apresentados na Tabela (A2), para materiais não-consolidados.

Tabela (A2) – Estimativas da Porosidade Efetiva (DOMENICO and SCHWARTZ, 1990)

Meio	Porosidade (-)
Cascalho Fino	0.25 – 0.38
Areia Grossa	0.31 – 0.46
Areia Fina	0.26 – 0.53
Sedimentos	0.34 – 0.61
Argila	0.34 – 0.60
Arenito	0.005 – 0.10
Calcário	0.001 – 0.05

A.1.3 Velocidade Intersticial – V_i

A velocidade média intersticial V_i , onde i , em coordenadas cartesianas bidimensional, pode assumir x ou y , é dada por

$$V_i = -\frac{K_i}{n} \frac{\partial h}{\partial x_i} \quad (\text{A8})$$

que é igual a velocidade de Darcy ($K_i \nabla h / \nabla x_i$) dividida pela porosidade efetiva n . Os valores típicos são da ordem de 0.2 a 60 m/ano.

A.1.4 Condutividade Hidráulica – K

A condutividade hidráulica K é função das características do fluido e do aquífero, e é a principal variável do escoamento subterrâneo. Em geral é maior na areia grossa e cascalho. Pode ser calculado a partir de (SCHNOOR, 1996)

$$K = \frac{krg}{m} \quad (\text{A9})$$

onde k é a permeabilidade intrínseca (propriedade do sólido, independente da densidade e viscosidade do fluido), r a densidade do fluido, g a constante gravitacional, e m a viscosidade.

A equação Kozeny-Carmem é outra relação que pode ser usada para estimar a condutividade hidráulica (BEAR, 1972)

$$K = \frac{n^3}{(1-n)^2} \left(\frac{d_m^2}{180} \right) \left(\frac{rg}{m} \right) \quad (\text{A10})$$

onde d_m o diâmetro médio das partículas. A Tabela (A3) apresenta valores típicos de permeabilidade e condutividade hidráulica para vários materiais.

Tabela (A3) – Valores Típicos de Permeabilidade e Condutividade Hidráulica (SCHNOOR, 1996)

Meio	Permeabilidade, k , (cm^2)	Condutividade Hidráulica, K , (cms^{-1})
Cascalho	$10^{-5} - 10^{-3}$	1 – 100
Areia	$10^{-9} - 10^{-6}$	$10^{-4} - 10^{-1}$
Sedimentos	$10^{-11} - 10^{-9}$	$10^{-6} - 10^{-4}$
Argila	$10^{-14} - 10^{-11}$	$10^{-9} - 10^{-6}$

A.1.5 Gradiente Hidráulico – $\frac{\partial h}{\partial x_i}$

O gradiente hidráulico $\frac{\partial h}{\partial x_i}$, onde h é a altura e x um comprimento na direção i , representa a inclinação da superfície ou, em aquíferos não-confinados, é o equivalente a inclinação do lençol freático. Os valores típicos variam de 0.0001 a 0.05 m/m (NEWELL *et al.*, 1996).

A.1.6 Fator de Retardo – R

O fator de retardo R representa a taxa em que o movimento de contaminantes dissolvidos pelo aquífero pode ser reduzida pela sorção de contaminantes na matriz sólida. O grau de retardo depende, obviamente, do aquífero e das características do contaminante. O fator de retardo é função da velocidade da água subterrânea e pela razão que compostos orgânicos migram nesta água. Um valor para o retardo de 2 indica que se a velocidade da água subterrânea for de 33 m/ano, então os compostos orgânicos migram aproximadamente 16,5 m/ano. Valores típicos são da ordem de 1 a 2 para os compostos BTEX.

Usualmente o fator de retardo é estimado a partir dos dados do solo e compostos orgânicos, a partir da expressão abaixo (NEWELL *et al.*, 1996),

$$R = 1 + \frac{K_d r_b}{n} \quad (\text{A11})$$

onde r_b é a densidade do aquífero, que, embora, o valor de 1,7 g/cm³ seja usado frequentemente, outros valores são apresentados na Tabela (A4), e K_d o coeficiente de distribuição, que determina a taxa relativa de movimento do contaminante na água subterrânea devido à adsorção a superfície sólida, dado por

$$K_d = K_{oc} f_{oc} \quad (\text{A12})$$

onde K_{oc} é o coeficiente de partição carbono-água (notar que os valores típicos para os compostos BTEX e etanol mostrados na Tabela (A5) apresentam uma faixa de variação considerável de acordo com a fonte bibliográfica, especialmente para o etilbenzeno), e f_{oc} a fração de carbono orgânico em solos não, cujos valores típicos são apresentados na Tabela (A6).

Percebe-se pelos valores apresentados, que para o etanol o fator de retardo R será muito próximo da unidade, isto é, sua velocidade na subsuperfície pode ser considerada a própria velocidade da água subterrânea (ZOGORSKI *et al.*, 1996).

Tabela (A4) – Valores Típicos para a Densidade do Aquífero (DOMENICO and SCHWARTZ, 1990)

Matriz do Aquífero	Densidade (g/cm³)
Cascalho	1.36 – 2.19
Areia	1.37 – 1.81
Sedimentos	1.15 – 2.10
Argila	1.00 – 2.40

Tabela (A5) – Coeficientes de Partição Carbono-Água Típicos (ASTM, 1995), (Texas N. R. C. C., 1994), (ZOGORSKI *et al.*, 1996)

Composto Orgânico	K_{oc} (cm ³ /g)
Benzeno	38 – 83
Tolueno	135 – 300
Etilbenzeno	95 – 1100
Xileno	240
Étanol	1.6 – 16.2

Tabela (A6) – Valores para a Fração de Carbono Orgânico em Solos (DOMENICO and SCHWARTZ, 1990)

Meio	f_{oc}
Cascalho	0.0017 – 0.0019
Areia	0.00023 – 0.0012
Sedimentos	0.0011 – 0.029

A.2 Parâmetros para as Equações da Cinética de Biodegradação

A.2.1 Meia-Vida do Sólido Dissolvido – $t_{1/2}$

É o tempo que a concentração da pluma dissolvida decai pela metade. Notar que a taxa em que a degradação ocorre está relacionada com o tempo do contaminante no aquífero, e não

tem relação com o tempo tomado em que a concentração da fonte decai pela metade (porque as constantes de decaimento são diferentes).

A Tabela (A7) apresenta valores típicos para a meia-vida dos elementos BTEX e etanol.

Tabela (A7) – Valores Típicos para a Meia-Vida dos Contaminantes (ASTM, 1995), (HANDBOOK OF ENVIRONMENTAL DEGRADATION RATES, 1991).

Elemento	$T_{1/2}$ (anos)
Benzeno	0.02 – 2.0
Tolueno	0.02 – 0.17
Etilbenzeno	0.016 – 0.62
Xileno	0.038 – 1.0
Etanol	0.0015 – 0.006

A.2.2 Coeficiente de Decaimento de 1a. Ordem – k

O coeficiente de decaimento de 1a. ordem é igual a 0.693 dividido pela meia-vida do contaminante na água subterrânea. Neste trabalho assume-se que o processo de decaimento de primeira ordem depende unicamente da concentração do contaminante e do valor do coeficiente.

Baseados nos valores de meia-vida apresentados anteriormente, valores típicos para este coeficiente são da ordem de 0.1 a 36 anos⁻¹. No entanto, encontrou-se também na literatura valores médios para todos os BTEX na ordem de 3,36 a 10,46 anos⁻¹ (WIEDEMEIER *et al.*, 1995).

Apêndice A- Bibliografia

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1995. *Standard Guide for Risk-Based Corrective Action Applied at Petroleum Release Sites*, ASTM E-1739-95, Philadelphia, PA.
- BEAR, J., 1969. *Flow through Porous Media*, (R. J. M. De Wiest, ed.), pp. 109-199. Academic Press, New York.
- BEAR, J., 1972. *Dynamics of Fluids in Porous Media*, American Elsevier, New York.
- DOMENICO, P. A., and SCHWARTZ, F. W., 1990. *Physical and Chemical Hydrogeology*, John Wiley and Sons, New York, NY, 824 p.
- GELHAR, L. W., WELTY C., REHFELDT K. R., 1992. *A Critical Review of Data on Field Scale Dispersion in Aquifers*. Water Resources Research, Vol. 28, No. 7, pp. 1955-1974.
- GELHAR, L. W., MONTGLOU A., WELTY C., REHFELDT K. R., 1985. *A Review of Field Scale Physical Solute Transport Processes in Saturated and Insaturated Porous Media*, Final Proj. Report., EPRI EA-4190, Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA.
- GOODALL, D. C. and QUIGLEY, R. M., 1977. *Pollutant Migration from Two Sanitary Landfill Sites near Sarnia, Ontario*, Can. Geotech. J., 14, 223.
- HANDBOOK OF ENVIRONMENTAL DEGRADATION RATES, 1991. Philip H. Howard et al. (eds.), Lewis Publishers, Chelsea, MI.
- HARLEMAN, D. R. F., and RUMER, R. R., 1963. *Longitudinal and Lateral Dispersion in an Isotropic Porous Media*, J. Fluid Mech., 16, 385-394.

- MURTY, V. V. N., and SCOTT, V. H., 1977. *Determination of Transport Model Parameters in Groundwater Aquifers*, Water Resour. Res, 13, 941.
- 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.
- SCHEIDEGGER, A., 1960. *Physics of Flow Through Porous Media*. University of Toronto Press, Toronto, Canada,.
- SCHNOOR, J. L., 1996. *Environmental Modeling: Fate and Transport of Pollutants in Water, Air and Soil*. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- TEXAS NATURAL RESOURCE CONSERVATION COMMISSION, 1994. *Risk-Based Corrective Action for Leaking Storage Tank Sites*, Austin, TX.
- WIEDEMEIER, T. H., SWANSON, M. A., HERRIGTON, R. T., WILSON, J. T., KAMPBELL, D. H., MILLER, R. N., and HANSEN, J. E., 1995. *Comparison of Two Methods for Determining Biodegradation Rate Constants at the Field Scale*, submitted to Ground Water Monitoring and Remediation.
- ZOGORSKI, J. S., MORDUCHOWITZ A., BAEHR A. L., BAUMAN B. J., CONRAD D. L., DREW R. T., KORTE N. I., LAPHAM W. W., PANKOW J. F. and WASHINGTON E. R., 1996. *Report prepared for Interagency Oxygenated Fuel Assessment. Coordinated by Office of Science and Technology Policy, Executive Office of the President, Washington, DC.*

Apêndice B – Considerações sobre as Velocidades Envolvidas no Escoamento em um Meio Poroso

Em um meio poroso pode-se ter diferentes definições para a velocidade do escoamento. Basicamente, encontram-se na literatura três definições, que dependem da “lupa” que o interessado estiver usando, isto é, a ordem de grandeza desejada. Assim, BEJAN (1995) sugere que a média das velocidades dos poros, V' , seja calculada a partir da integração na área do poro, V_p ,

$$V' = \int_x \int_w V_p(x, z) dz dx \quad (B1)$$

Figura (B1) ilustra esta operação.

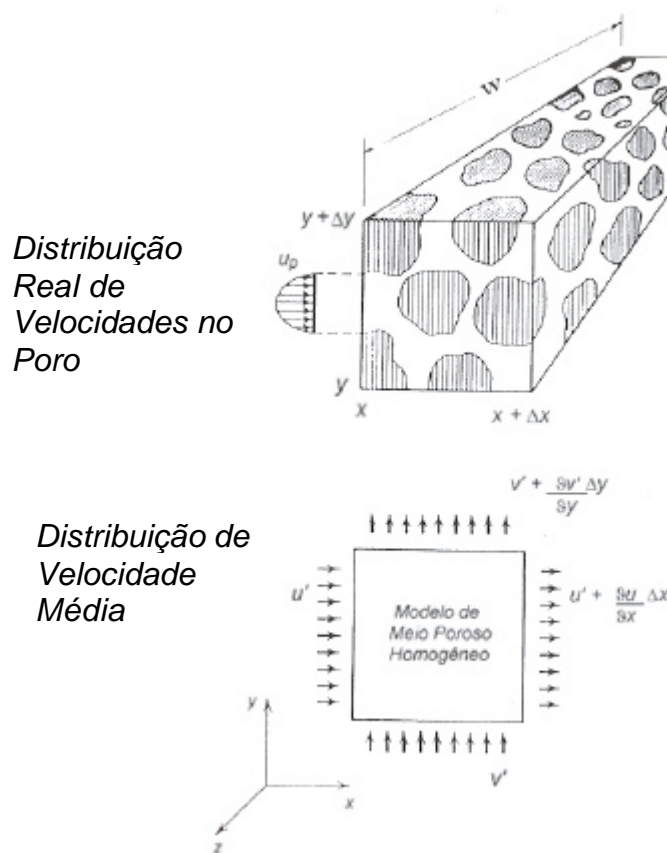


Figura (B1) – A média na distribuição da velocidade do poro, como base para o modelo de meios porosos homogêneos (BEJAN, 1995)

No entanto, é comum em meios porosos constituir as equações do movimento a partir das equações de Darcy. A velocidade calculada desta forma, V' , é também denominada de “descarga específica” (BEAR, 1972) , ou “velocidade superficial” (DOMENICO e SCHWARTZ, 1998), ou simplesmente “velocidade de Darcy” (BEDIENT *et al*, 1994). Tal velocidade pode ser calculada a partir de

$$\vec{V}' = -K\nabla h \quad (\text{B2})$$

Pode-se obter, ainda, uma expressão para V' em função da pressão. Para tanto, deve-se partir da equação de Bernoulli,

$$z + \frac{P}{\rho g} + \frac{v^2}{2g} = \text{constante} \quad (\text{B3})$$

onde o terceiro termo da equação $v^2/2g$ é a energia cinética, ou energia devido ao movimento do fluido que para escoamentos de águas subterrâneas pode ser ignorado em comparação com a energia de elevação (z) e a energia de pressão ($P/\rho g$) (DOMENICO e SCHWARTZ, 1998).

Baseado na Figura (B2), pode-se rescrever a equação anterior na forma

$$h = z + \frac{P}{\rho g} \quad (\text{B4})$$

Em problemas que envolvem petróleo e seus derivados, como o deste trabalho, o escoamento se dá basicamente em uma mesma elevação, que é a do lençol freático, podendo, neste caso, considerar z constante (DOMENICO e SCHWARTZ, 1998). Logo, substituindo a Eq. (B4) em (B2), a derivada de z retorna valor zero, e chega-se a

$$\vec{V}' = -\frac{k}{m} \nabla P \quad (\text{B5})$$

onde k é permeabilidade, dada por

$$k = \frac{Km}{rg} \quad (\text{B6})$$

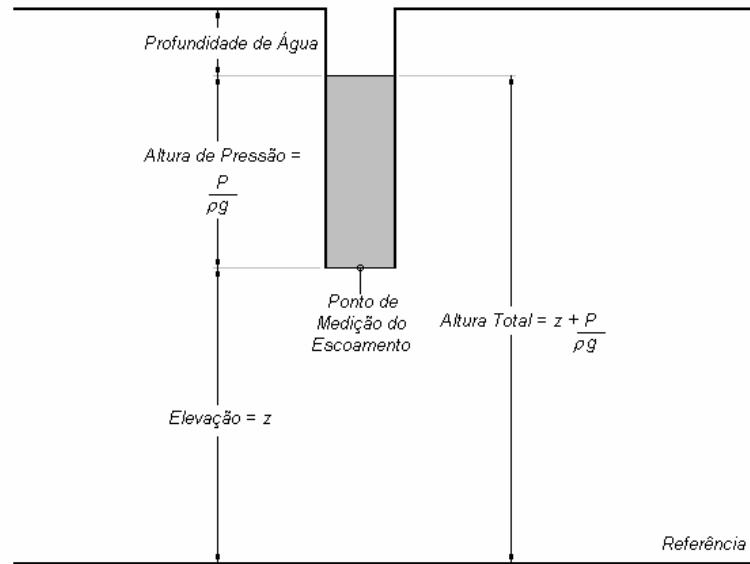


Figura (B2) – Diagrama que apresenta elevação, pressão e altura total de um ponto de um escoamento
(DOMENICO e SCHWARTZ, 1998)

É recomendado por BEAR (1972) que a velocidade de Darcy, V' , seja usada para determinar o volume de fluido passando por superfícies dadas. Enquanto que para frentes, partículas e movimentos deve-se utilizar a chamada “velocidade média”, ou “velocidade intersticial” (BEDIENT *et al*, 1994), V , dada pela divisão da velocidade de Darcy pela porosidade,

$$\vec{V} = -\frac{K}{n} \nabla h = -\frac{k}{nm} \nabla P \quad (\text{B7})$$

que é a chamada “relação de Dupuit-Forchheimer” (NIELD e BEJAN, 1992). Finalmente, estão sintetizadas na Figura (B3) as três formas de análise da velocidade num meio poroso

apresentadas anteriormente, sendo que a terceira foi utilizada em todo o equacionamento deste trabalho, conforme recomendado por BEAR (1972).

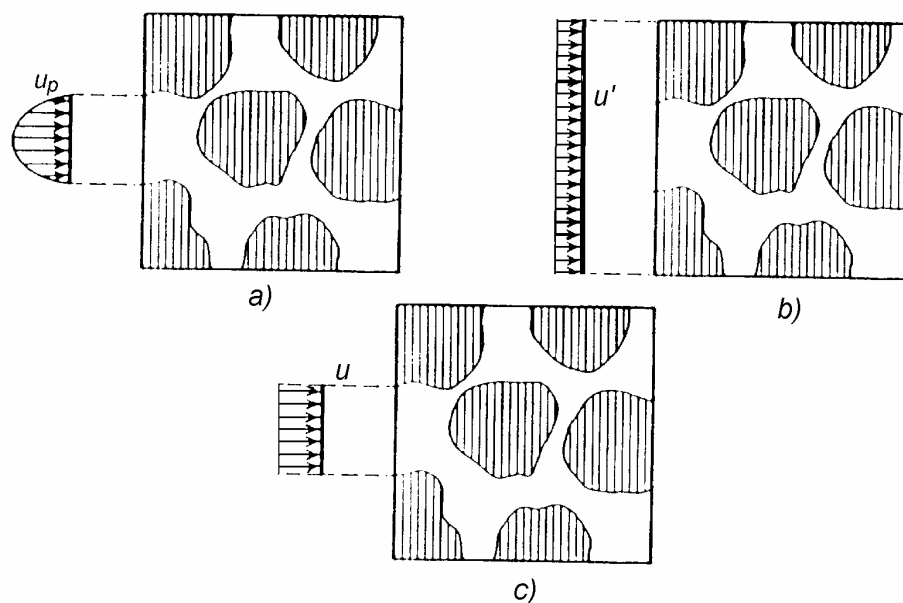


Figura (B3) – As três maneiras apresentadas neste trabalho para representar a velocidade de um meio poroso: a) u_p é a velocidade do poro; b) u' é a velocidade superficial ou de Darcy; c) u é a velocidade intersticial, que é igual a velocidade de Darcy dividida pela porosidade.

Apêndice B - Bibliografia

BEAR, J., 1972. *Dynamics of Fluids in Porous Media*, American Elsevier, 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., 1995. *Convection Heat Transfer*. John Wiley & Sons, New York.

DOMENICO, P. A. and SCHWARTZ, F. W., 1998, *Physical and Chemical Hydrogeology*. 2nd. Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, NY.

DULLIEN, F. A. L., 1992. *Porous Media: Fluid Transport and Pore Structure*. 2nd. Ed., Academic Press, Inc., San Diego, California.

NIELD, D. A., and BEJAN, A., 1992. *Convection in Porous Media*, Springer-Verlag, New York Inc.

SRINIVASAN, P., and MERCER, J. W., 1988, *Simulation of Biodegradation and Sorption Processes in Ground Water*, *Ground Water* 26(4): 475-487.

Apêndice C – Dedução das Equações da Conservação da Massa e de Transporte de Solutos para Meios Porosos

C.1 Dedução da Equação da Conservação da Massa para Meios Porosos

C.1.1 Balanço no Volume de Controle

Supondo um volume de controle elementar fixo de volume igual a $dx dy DH$, no domínio do escoamento, e fazendo um balanço de massa neste volume, pode-se dizer que os fluxos de massa que entram e saem são aqueles representados na Figura (C1)

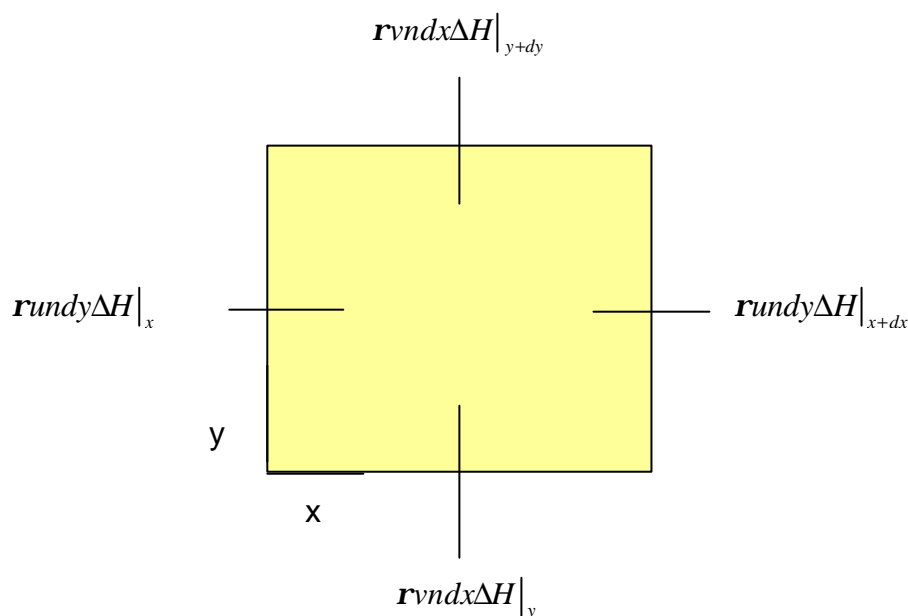


Figura (C1) – Balanço de Massa no Volume de Controle

onde \mathbf{r} é a densidade do fluido, n a porosidade e u e v são as componentes da velocidade média intersticial. Sabendo que (BEJAN, 1995),

$$\begin{bmatrix} \text{Fluxo de} \\ \text{massa que} \\ \text{entra no} \\ \text{volume} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{Fluxo de} \\ \text{massa que} \\ \text{sai do} \\ \text{volume} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Taxa de} \\ \text{variação de} \\ \text{massa no} \\ \text{volume} \end{bmatrix} \quad (C1)$$

Chega-se a

$$\mathbf{r}u\Delta H|_x - \mathbf{r}u\Delta H|_{x+dx} + \mathbf{r}v\Delta H|_y - \mathbf{r}v\Delta H|_{y+dy} = \frac{d}{dt}(n\mathbf{r}dxdy\Delta H) \quad (\text{C2})$$

Assumindo a porosidade constante, dividindo a expressão anterior pelo volume de vazios do meio poroso ($n\mathbf{r}dxdy\Delta H$) e fazendo o limite de dx , dy e dt tender a zero, chega-se a

$$\frac{\partial}{\partial t}(\mathbf{r}) + \frac{\partial(\mathbf{r}u)}{\partial x} + \frac{\partial(\mathbf{r}v)}{\partial y} = 0 \quad (\text{C3})$$

A equação anterior multiplicada pela porosidade, n , recupera a expressão apresentada por BEJAN (1995), dada por

$$\frac{\partial}{\partial t}(n\mathbf{r}) + \frac{\partial(\mathbf{r}u')}{\partial x} + \frac{\partial(\mathbf{r}v')}{\partial y} = 0 \quad (\text{C4})$$

onde $u' = un$ e $v' = vn$.

Integrando Eq. (C3) no espaço, no volume elementar da Figura (C2), e no tempo na forma

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \int_s^f \int_b^a \left[\frac{\partial}{\partial t}(\mathbf{r}) + \frac{\partial(\mathbf{r}u)}{\partial x} + \frac{\partial(\mathbf{r}v)}{\partial y} \right] dzdydx = 0 \quad (\text{C5})$$

chega-se a

$$\frac{M_p - M_p^o}{\Delta t} + \dot{M}_e - \dot{M}_w + \dot{M}_n - \dot{M}_s = 0 \quad (\text{C6})$$

que é a equação da conservação da massa discretizada, onde

$$M_p = \mathbf{r}\Delta x.\Delta y\Delta H \quad (\text{C7})$$

$$\dot{M}_e = \mathbf{r}u.\Delta y\Delta H|_e \quad (\text{C8})$$

$$\dot{M}_w = \mathbf{r}u \cdot \Delta y \Delta H \Big|_w \quad (\text{C9})$$

$$\dot{M}_n = \mathbf{r}v \cdot \Delta x \Delta H \Big|_n \quad (\text{C10})$$

$$\dot{M}_s = \mathbf{r}v \cdot \Delta x \Delta H \Big|_s \quad (\text{C11})$$

e o superíndice o indica que a propriedade foi avaliada no passo temporal anterior.

Obviamente, numa situação em que há injeção de água no domínio analisado, a Eq. (C6) deverá levar em consideração o fluxo de massa injetado, na forma

$$\frac{M_P - M_P^o}{\Delta t} + \dot{M}_e - \dot{M}_w + \dot{M}_n - \dot{M}_s = \bar{q} = W\mathbf{r} \quad (\text{C12})$$

onde \bar{q} é o fluxo de massa e W é o fluxo volumétrico.

A equação do movimento para meios porosos foi deduzida, por conveniência, no capítulo intitulado *Formulação Numérica*.

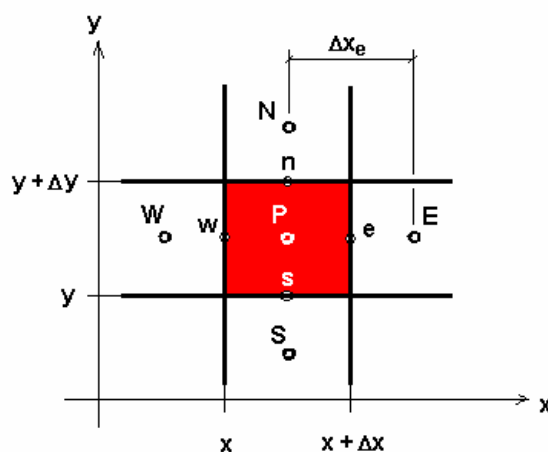


Figura (C2) – Volume elementar e seus vizinhos. Situação bidimensional

C.2 Dedução da Equação de Transporte de Solutos

C.2.1 Balanço no Volume de Controle

Supondo um volume de controle elementar fixo de volume igual a $dx dy \Delta H$, no domínio do escoamento, e fazendo um balanço de concentração neste volume, pode-se dizer que

$$\begin{bmatrix} \text{Fluxo de} \\ \text{solute que} \\ \text{entra no} \\ \text{volume} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{Fluxo de} \\ \text{solute que} \\ \text{sai do} \\ \text{volume} \end{bmatrix} \pm \begin{bmatrix} \text{Perda ou} \\ \text{ganho de soluto} \\ \text{devido} \\ \text{a reações} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Taxa de} \\ \text{variação de} \\ \text{solute no} \\ \text{volume} \end{bmatrix} \quad (\text{C13})$$

Representando, graficamente, os fluxos que entram e saem do volume de controle, tem-se o que está apresentado na Figura (C3).

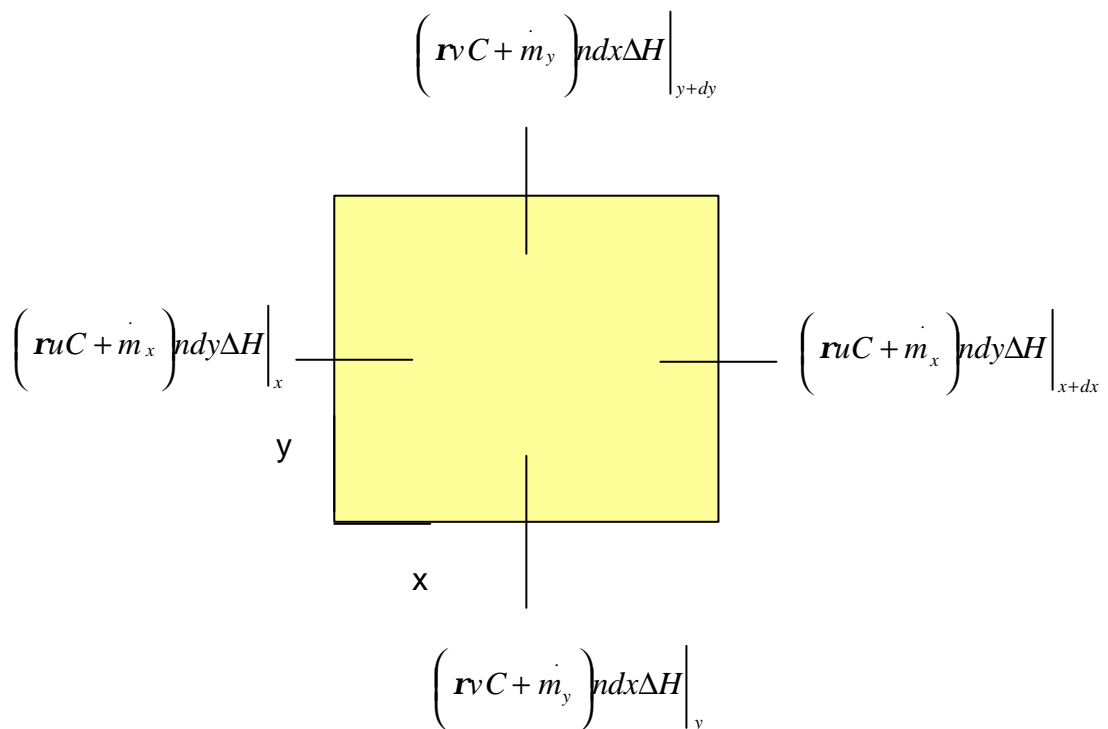


Figura (C3) – Balanço de Concentração no Volume de Controle

onde \mathbf{r} é a densidade do fluido, n a porosidade, u e v são as componentes da velocidade média

intersticial, dadas pela velocidade de Darcy (velocidade média no volume) dividida pela porosidade n , \dot{m}_x e \dot{m}_y o fluxo de massa nas direções x e y , respectivamente, e C a concentração de soluto transportada.

Chamando de G o termo de geração ou perda de soluto no volume, substituindo as expressões apresentadas na Figura (C3) na Equação (C12), tem-se

$$\begin{aligned} & \mathbf{r}u\mathbf{C}ndy\Delta H\Big|_x - \mathbf{r}u\mathbf{C}ndy\Delta H\Big|_{x+dx} + \mathbf{r}v\mathbf{C}ndx\Delta H\Big|_y - \mathbf{r}v\mathbf{C}ndx\Delta H\Big|_{y+dy} + \dot{m}_x ndy\Delta H\Big|_x + \\ & - \dot{m}_x ndy\Delta H\Big|_{x+dx} + \dot{m}_y ndx\Delta H\Big|_y - \dot{m}_y ndx\Delta H\Big|_{y+dy} + Gndxdydz = \frac{d}{dt}(n\mathbf{r}\mathbf{C}dxdy\Delta H) \end{aligned} \quad (C14)$$

Assumindo a porosidade constante, dividindo a expressão anterior pelo volume de vazios do meio poroso ($ndxdy\Delta H$) e fazendo o limite de dx , dy e dt tender a zero, chega-se a

$$-\frac{\partial(\mathbf{r}u\mathbf{C})}{\partial x} - \frac{\partial(\mathbf{r}v\mathbf{C})}{\partial y} - \frac{\partial}{\partial x}\left(\dot{m}_x\right) - \frac{\partial}{\partial y}\left(\dot{m}_y\right) + G = \frac{\partial}{\partial t}(\mathbf{r}\mathbf{C}) \quad (C15)$$

C.2.2 Avaliação dos Fluxos - \dot{m}_x e \dot{m}_y

O fluxo de massa difusivo é dado por (DULLIEN, 1992)

$$\dot{m} = -\mathbf{r}\overline{\overline{D}}\nabla C \quad (C16)$$

onde $\overline{\overline{D}}$ é o tensor de segunda ordem denominado dispersão mecânica, de onde se conclui que

$$\dot{m}_x = -\left(\mathbf{r}D_{xx}\frac{\partial C}{\partial x} + \mathbf{r}D_{xy}\frac{\partial C}{\partial y}\right) \quad (C17)$$

e,

$$\dot{m}_y = - \left(rD_{yx} \frac{\partial C}{\partial x} + rD_{yy} \frac{\partial C}{\partial y} \right) \quad (C18)$$

Substituindo as Equações (C17) e (C18) na Equação (C15), chega-se a,

$$\frac{\partial(rC)}{\partial t} + \frac{\partial(rV_i C)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(rD_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) + G \quad (C19)$$

C.2.3 Avaliação do Termo de Geração – G

O termo chamado de geração ou sumidouro de concentração deve incluir, neste caso, os fenômenos de

- decaimento de 1a. ordem,
- adsorção, que é o retardo do contaminante em meio à água subterrânea, e
- a geração ou sumidouro de concentração a partir de bombeamento. Se a água for injetada, tem-se geração. Caso for succionada, tem-se eliminação de concentração.

As expressões para cada um dos três fenômenos mencionados anteriormente são apresentados, seqüencialmente, na equação abaixo.

$$G = - \left[I r C + I' \frac{r_b}{n} (rS) \right] - \frac{r_b}{n} \frac{\partial}{\partial t} (rS) + \left[\frac{W r C}{n \Delta x \Delta y \Delta H} + \frac{r_b}{n} \left(\frac{W r S}{n \Delta x \Delta y \Delta H} \right) \right] \quad (C20)$$

onde I e I' são os coeficientes de decaimento de 1a. ordem do contaminante na solução e na fase adsorvida, respectivamente, r_b a densidade do aquífero, n a porosidade, S a massa de soluto

adsorvida por unidade de massa seca do meio poroso, e W o fluxo volumétrico, que assume sinal negativo se for o caso de sucção.

Quando a biodegradação simulada envolve apenas um decaimento de 1a. ordem, pode-se assumir que $I = I'$ (SRINIVASAN e MERCER, 1988) (BEAR, 1972), implicando que nestas condições o substrato degrada ou decai na mesma proporção na solução e na fase adsorvida. Sendo assim, assumindo esta igualdade, e substituída a Eq.(C20) na Eq.(C19), chega-se a equação diferencial que descreve o transporte de elementos reativos dissolvidos em um meio poroso saturado,

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\mathbf{r}C) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\mathbf{r}D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i}(\mathbf{r}C V_i) - I \mathbf{r} \left(C + \frac{\mathbf{r}_b}{n} S \right) + \\ - \frac{\mathbf{r}_b}{n} \frac{\partial}{\partial t}(\mathbf{r}S) + \frac{W \mathbf{r}}{n \Delta x \Delta y \Delta H} \left[C + \frac{\mathbf{r}_b}{n} S \right] \end{aligned} \quad (\text{C21})$$

Apêndice C - Bibliografia

BEAR, J., 1972. *Dynamics of Fluids in Porous Media*, American Elsevier, New York.

BEJAN, A., 1995. *Convection Heat Transfer*. John Wiley & Sons, New York.

DULLIEN, F. A. L., 1992. *Porous Media: Fluid Transport and Pore Structure*. 2nd. Ed., Academic Press, Inc., San Diego, California.

SRINIVASAN, P., and MERCER, J. W., 1988, *Simulation of Biodegradation and Sorption Processes in Ground Water*, *Ground Water* 26(4): 475-487.