

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS

**EFEITOS DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA NA RELAÇÃO MATEMÁTICA
ENTRE ESPESSURAS REAL E APARENTE EM FASE LIVRE DE GASOLINA COM
ETANOL NAS CONTAMINAÇÕES SUBTERRÂNEAS**

ALEXANDRA RODRIGUES FINOTTI

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Orientador: Nelson Oswaldo Luna Caicedo

Banca examinadora

Prof. Dr. Everton de Oliveira	Instituto de Geociências – USP
Prof ^a . Dr ^a . Maria Teresa Raya Rodriguez	Centro de Ecologia – UFRGS
Prof. Dr. Joel Avruch Goldenfum	IPH - UFRGS

Porto Alegre, agosto 2003

Apresentação

Este trabalho foi desenvolvido no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental do Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação do Prof. Nelson Osvaldo Luna Caicedo da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Parte do experimental foi realizado no laboratório de meios porosos da Universidade de Waterloo sob orientação do professor John Chatzis.

Agradecimentos

Ao sistema de universidades públicas do Brasil que me permitiu chegar até aqui. Espero agora poder retribuir à altura.

Aos órgãos de fomento, em especial ao CNPq por ter financiado tanto a bolsa de doutorado no Brasil quanto a bolsa sanduíche no Canadá.

Ao meu orientador, professor Caicedo e todos os professores e funcionários do IPH.

Ao professor Everton de Oliveira por sua colaboração ao longo do desenvolvimento do trabalho e por ter intermediado os contatos com a Universidade de Waterloo.

Ao professor John Chatzis que colocou à minha disposição a estrutura da Universidade de Waterloo para realização de parte da fase experimental da tese.

Aos fornecedores das gasolinas usadas nos experimentos. No Brasil, o Laboratório de Motores da REFAP - PETROBRAS na pessoa do engenheiro Díocles e ao pessoal da API, dos Estados Unidos, na pessoa do engenheiro Bauman.

Agradeço em especial ao meu esposo Marcos Baltar pela parceria, compreensão e paciência. Agradeço também aos amigos, sempre importantes.

Acima de tudo agradeço aos meus pais e familiares que sempre estiveram ao meu lado e sempre me apoiaram em todos os meus passos.

Resumo

Esta tese trata da relação matemática entre as espessuras real e aparente em contaminações subterrâneas com gasolina e com gasolina e etanol. Foi testada a hipótese de que a relação entre as espessuras dos dois tipos de gasolinas pode ser descrita pela mesma relação matemática desde que esta relação incorpore as tensões interfaciais entre a água e a gasolina e gasolina e o ar que ocorrem no meio poroso. É proposta uma relação matemática hidrostática para o equilíbrio considerando o contato entre o poço de monitoramento e o meio poroso e a tensão interfacial responsável pelos efeitos capilares no meio poroso e a densidade dos fluidos.

Os experimentos conduzidos em meio poroso e colunas acrílicas mostraram um ajuste estatisticamente melhor da equação matemática proposta para a gasolina pura e um ajuste que apresentou menor representatividade estatística para a gasolina com etanol. Esta discrepância está relacionada ao fato da transferência de massa do etanol presente na gasolina para a água não ser um fenômeno desprezível, causar grande influência no sistema e não estar contemplada na relação matemática proposta. Outro fenômeno observado em gotas de fluidos em experimentos para medir a tensão interfacial pode ser responsável pelo ajuste menos representativo da equação que é a presença de instabilidades na interface de contato entre a gasolina e a água. Estas instabilidades que são chamadas na literatura de Efeito Marangoni produzem variações na interface entre água e gasolina e são também responsáveis pela diferença no ajuste da equação.

Abstract

A mathematical relationship between real and apparent thickness for gasoline free phase is the main subject of this Thesis. The mathematical equation is based on hydrostatics, capillary pressure and fluids densities. As the equation considers physical characteristics of the fluids, it should be sufficient to model any pair of fluids including gasoline or gasohol and water despite the great difference between free phases of this products.

Experiments conducted in acrylic and glass columns produced data to fit the equation. The experiments were conducted with gasoline and gasohol 24% to ethanol in volume. The equation fit better data produced with gasoline and did not fit statistically well the gasohol data. This difference seems to be related to the mass transfer of ethanol from to gasohol to water, since ethanol is hydrophilic. Experiments conducted with drops of water in gasohol to measure interfacial tension demonstrated that this system presented superficial effects called Marangoni Effect. This phenomena is responsible for increase in mass transfer and turbulence in the interface that causes kicks. It seems the Marangoni effect is also responsible for the lack of statistical representativity fit of the equation to the gasohol system.

Sumário

<i>Apresentação</i>	<i>i</i>
<i>Resumo</i>	<i>iii</i>
<i>Abstract</i>	<i>iv</i>
<i>Sumário</i>	<i>v</i>
<i>Lista de Tabelas</i>	<i>vii</i>
<i>Lista de Figuras</i>	<i>viii</i>
<i>Lista de símbolos</i>	<i>x</i>
1 <i>Introdução e objetivos</i>	1
1.1 Introdução	1
1.2 Contextualização	2
1.3 Formulação do problema	5
1.4 Objetivos	6
1.5 Organização do texto	7
2 <i>Revisão bibliográfica</i>	8
2.1 Introdução	8
2.2 Tensão interfacial	9
2.2.1 Transferência de massa e tensão interfacial	10
2.2.2 Efeito Marangoni	11
2.2.3 Critérios de estabilidade	13
2.2.4 Efeito das instabilidades de Marangoni nos coeficientes de transferência de massa – Movimentos erráticos e espasmódicos	14
2.3 Diagrama ternário do sistema gasolina-água-etanol	17
2.4 Variação dos parâmetros da gasolina com a concentração de etanol	20
2.5 Relação entre espessura real e espessura aparente de LNAPL	22
2.5.1 Introdução	22
2.5.2 Conclusões	36
3 <i>Tensão interfacial e a influência da transferência de massa no sistema gasolina-água-etanol</i>	37
3.1 Introdução e objetivos	37
3.2 Metodologia	38
3.2.1 Método da gota suspensa	38
3.2.2 Procedimentos experimentais	40
3.2.2.1 Preparação das soluções	40
3.2.2.2 Medições	41
3.2.2.3 Alteração da molhabilidade da agulha	41
3.3 Resultados e discussão	41
3.3.1 Molhabilidade normal da agulha	41
3.3.1.1 Tensão interfacial da gasolina pura e da gasolina com 24% de etanol	41
3.3.1.2 Tensão interfacial da gasolina com baixas concentrações de etanol	44
3.3.1.3 Tensão interfacial do sistema octano água etanol	45
3.3.2 Sistema gasolina água etanol – Molhabilidade da agulha invertida por filme seco	51
3.4 Conclusões	61
4 <i>Experimentos em colunas de vidro e meio poroso artificial</i>	64
4.1 Introdução	64
4.2 Metodologia	65

4.2.1	Colunas	65
4.2.2	Meio poroso	67
4.2.3	Gasolina	68
4.2.3.1	Verificação do ângulo de contato entre o par de fluidos gasolina-água e o meio poroso formado por esferas de vidro	68
4.2.4	Medições	69
4.2.5	Procedimento experimental	70
4.3	Resultados e discussão	72
4.3.1	Apresentação dos resultados	72
4.3.2	Avaliação da posição do topo e da base das espessuras aparente e real e sua relação com as pressões capilares	82
4.3.3	Formulação do modelo conceitual para relacionar espessuras real e aparente	87
4.3.3.1	Análise de sensibilidade da equação do modelo conceitual	89
4.3.3.2	Ajuste dos dados ao modelo conceitual	92
4.4	Conclusões	99
5	Experimento em colunas acrílicas e meio poroso natural	104
5.1	Introdução e objetivos	104
5.2	Metodologia	104
5.2.1	Colunas acrílicas	104
5.2.2	Meio poroso	106
5.2.3	Empacotamento das colunas	107
5.2.4	Preparação da gasolina	108
5.2.5	Derrame de gasolina nas colunas	108
5.2.6	Medições	109
5.3	Resultados e discussão	109
5.3.1	Resultados dos ensaios com a areia e características da gasolina	109
5.3.2	Considerações sobre a saturação e a drenagem das colunas	111
5.3.3	Leituras até 24 horas após a contaminação	113
5.3.4	Leituras após as 24 horas iniciais da contaminação	116
5.3.5	Ajuste da equação do modelo conceitual aos dados do experimento	128
5.4	Conclusões	137
6	Conclusões e recomendações	140
6.1	Conclusões	140
6.2	Recomendações	149
7	Referências Bibliográficas	151
ANEXO I - Propriedades das gasolinas API e REFAP		I
ANEXO II - Dados coletados nos experimentos em coluna de vidro		I
ANEXO III - Dados coletados nos experimentos em coluna de acrílico		I

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Valores aproximados do fator de formação	29
Tabela 2.2. Quadro resumo das relações entre espessuras real e aparente.....	36
Tabela 3.1 Resultados das medidas de tensão interfacial – bateria 2.....	44
Tabela 3.2 – Medidas da variação da tensão interfacial no sistema gasolina-água-etanol concentrações variadas (água e gasolina equilibradas).....	45
Tabela 3.3 Ajustes linear e logarítmico aos dados dos experimentos com o sistema gasolina/água/etanol.....	60
Tabela 4.1. Caracterização dos experimentos em coluna de vidro	72
Tabela 4.2. Características das gasolinas usadas nos experimentos.....	73
Tabela 4.3. Equações ajustadas para as diferenças de altura medidas entre poço e meio poroso.	85
Tabela 4.4. Média das diferenças de alturas ente meio e poço de monitoramento (cm).	85
Tabela 4.5. Teste de hipóteses das médias dos erros percentuais serem iguais a zero.....	96
Tabela 4.6. Resultado do teste de hipóteses da correlação do ajuste da equação 1.6.....	97
Tabela 5.1. Parâmetros das gasolinas usadas no experimento medidos em laboratório	111
Tabela 5.2. Duração da saturação, drenagem, repouso e equilíbrio para as colunas.....	112
Tabela 5.3. Níveis de água no poço após início da contaminação.	114
Tabela 5.4. Evolução do topo e da base da espessura aparente para as colunas 3 e 4.....	114
Tabela 5.5. Médias dos valores medidos para as alturas das interfaces nas colunas.....	124
Tabela 5.6. Teste de hipóteses da igualdade das médias entre as duas baterias de experimentos.....	128
Tabela 5.7. Variação do erro percentual no ajuste o modelo conceitual aos dados	130
Tabela 5.8. Teste de hipóteses da média do erro percentual ser igual a zero	134
Tabela 5.9. Ajuste de retas aos erros percentuais.....	136

Lista de Figuras

Figura 1.1. Contaminação subterrânea com fase livre e poço de monitoramento.....	4
Figura 2.1. Modelo da monocamada nas interfaces líquido-líquido	10
Figura 2.2. Gradiente de concentração de soluto na interface.....	12
Figura 2.3. Efeito Marangoni causando a gota pulsante	16
Figura 2.4 Diagrama pseudo-ternário do sistema gasolina-água-etanol (Oliveira, 1997).....	19
Figura 2.5. Diagrama ternário usado para verificação de ocorrência de mobilização de fase residual	19
Figura 2.6. Distribuição da densidade no sistema gasolina-água-etanol (Adaptado de Oliveira, 1997).....	21
Figura 2.7. Perfil esquemático de contaminação e poço de monitoramento segundo Zilliox e Muntzer (1975) ...	24
Figura 2.8 – Modelo conceitual usado por Blake e Hall, 1984	30
Figura 2.9 - Curva teórica da espessura aparente h_o^p em relação à espessura real h_o^m (de acordo com Blake e Hall, 1984).....	31
Figura 2.10 – Modelo conceitual proposto por Ballesterero et al, (1994) para uma contaminação com LNAPL no entorno de um poço de monitoramento.....	32
Figura 3.1. VCA – aparelho usado para medição da tensão interfacial	39
Figura 3.2 Gráfico da variação da tensão interfacial em sistema etanol 5% em octano e água milifiltrada sem pré equilíbrio e ajuste de tendência.....	48
Figura 3.3 Gráfico da variação da tensão interfacial em sistema etanol 2,5% em octano e água milifiltrada sem pré equilíbrio e ajuste de tendência.....	48
Figura 3.4. Gráfico da variação da tensão interfacial em sistema etanol 1-1,25% em octano e água milifiltrada sem pré equilíbrio e ajuste de tendência	49
Figura 3.5. Variação da tensão interfacial no tempo para os sistemas gasolina e água equilibrado e não equilibrado	54
Figura 3.6. Ajuste de tendência para a variação da tensão interfacial em relação ao tempo para o sistema gasolina e água equilibrado e não equilibrado	55
Figura 3.7. Variação da tensão interfacial no tempo para os sistemas gasolina-água-etanol1% equilibrado, parcialmente equilibrado e não equilibrado	56
Figura 3.8. Ajuste de tendência para a variação da tensão interfacial no tempo para os sistemas gasolina-água-etanol1% equilibrado, parcialmente equilibrado e não equilibrado	57
Figura 3.9. Variação da tensão interfacial no tempo para os sistemas gasolina-água-etanol2% equilibrado, parcialmente equilibrado e não equilibrado	58
Figura 3.10. Ajuste de tendência para a variação da tensão interfacial no tempo para os sistemas gasolina-água-etanol2% equilibrado, parcialmente equilibrado e não equilibrado	59
Figura 4.1. Esquema da coluna de vidro.....	66
Figura 4.2. Foto da coluna de vidro usada no experimento	66
Figura 4.3. Esquema do aparato para inserção do poço de monitoramento	67
Figura 4.4. Medições realizadas na coluna	69
Figura 4.5. Curva granulométrica do meio poroso GB30-60.....	73
Figura 4.6. Curva de pressão saturação para meio poroso GB30-60	73
Figura 4.7. Resultados das leituras do experimento 1.....	76
Figura 4.8. Resultados das leituras do experimento 2.....	76
Figura 4.9. Resultados das leituras do experimento 3.....	76
Figura 4.10. Resultados das leituras do experimento 4.....	77
Figura 4.11. Resultados das leituras do experimento 5.....	77
Figura 4.12. Resultados das leituras do experimento 6.....	77
Figura 4.13. Resultados das leituras do experimento 7.....	80
Figura 4.14. Resultados das leituras do experimento 8.....	80
Figura 4.15. Resultados das leituras do experimento 9.....	80
Figura 4.16. Desenho esquemático das espessuras e das diferenças entre topo e base da fase livre.....	83
Figura 4.17. Diferença entre as alturas das interfaces gasolina/ar e gasolina/água no meio e no poço de monitoramento.....	86
Figura 4.18. Modelo Conceitual adotado para relacionar espessuras real e aparente	88
Figura 4.19. Gráficos da análise de sensibilidade com erros produzidos na equação do modelo conceitual em função da variação dos parâmetros.	90
Figura 4.20. Foto de micromodelo com um canal de água cercado por gasolina	93
Figura 4.21. Diferença entre os termos poço e meio com variação da pressão capilar	94
Figura 4.22. Gráfico de ajuste da equação do modelo conceitual aos dados dos experimentos	98
Figura 5.1. Fotos das colunas acrílicas usadas no experimento: (a) coluna inteira; (b) coluna vista de cima detalhe do flange; (c) topo da coluna com a tampa e mangueira exaustora.....	105
Figura 5.2. Foto do par de colunas com o reservatório de PVC usado na embebição	107

Figura 5.3. Funil para contaminação das colunas	108
Figura 5.4. Curva de pressão-saturação da areia usada nas colunas acrílicas	110
Figura 5.5. Curva granulométrica da areia usada nas colunas acrílicas	110
Figura 5.6. Foto das colunas antes da contaminação. (a) colunas 1 e 2 (b) colunas 3 e 4.....	112
Figura 5.7. gráfico da evolução das interfaces de fluidos no poço de monitoramento no início da contaminação	115
Figura 5.8. Espessuras real e aparente na Coluna 1	118
Figura 5.9. Espessuras real e aparente na Coluna 2	119
Figura 5.10. Espessuras real e aparente na Coluna 3	120
Figura 5.11. Espessuras real e aparente na Coluna 4	121
Figura 5.12. Detalhes das espessuras de gasolina real e aparente. (a) Colunas 1 E24 e 2 gasolina pura, dezesseis dias após a injeção (b) Colunas 3 E24 e 4 gasolina pura, uma hora após a injeção	123
Figura 5.13. Escurecimento das colunas com etanol (a) colunas 3 e 4 em 29/05/2002 (b) Coluna 1 em 29/05/2002	124
Figura 5.14. Espessuras de gasolina real e aparente para as 4 colunas	126
Figura 5.15. Modelo Conceitual adotado para relacionar espessuras real e aparente	129
Figura 5.16. Variação do erro percentual do ajuste da equação do modelo conceitual com a variação do ângulo de contato.....	131
Figura 5.17. detalhamento das alturas das interfaces, espessuras, termos da equação do ajuste e erro percentual	132

Lista de símbolos

α : inclinação da reta de regressão entre a altura de produto no poço e a variação da altura da interface água/óleo no poço de monitoramento (ΔZ_i);

α_o^a : ângulo de contato entre óleo e ar;

α_w^o : ângulo de contato entre água e óleo;

α_w^a : ângulo de contato entre água e ar;

β_{ow} , β_{ao} : fatores de escala óleo/água e ar/óleo usados por Lenhard e Parker (1990)

provenientes da teoria de Lenhard e Parker (1987) (dependentes das tensões interfaciais entre os três fluidos);

Δh : diferença entre as alturas de óleo no poço e no meio;

$\Delta \rho$: diferença entre a densidade dos fluidos;

ϕ : porosidade do solo;

γ_a – peso específico da água;

γ_g - peso específico da gasolina;

ρ_a : densidade da água;

ρ_{mis} : densidade da mistura;

ρ_E : densidade do etanol;

ρ_o : densidade do óleo;

ρ_{ro} : relação entre as densidades do óleo e da água;

σ : tensão interfacial para o par de fluidos em questão;

θ : ângulo de contato entre os fluidos;

Ω_o^a : Potencial de óleo ar no solo em questão;

Ω_w^o : Potencial de água óleo no solo em questão;

I: termo de interação molecular determinado experimentalmente;

X_i : fração molar da espécie i;

ΔL : espessura do filtro do poço;

ΔZ_i : variação da interface óleo/água no poço de monitoramento;

a: altura em que as colunas de óleo no meio e no poço se sobrepõem;

b: intercepto da reta de regressão entre altura de produto no poço e ΔZ_i .

CDTW – profundidade do nível da água corrigida;

D: diâmetro efetivo do meio poroso;

D_a^{ao} : distância do topo do solo ao nível do patamar ar/óleo no solo;

- D_a^{ow} : distância do topo do solo ao nível do patamar óleo/água no solo;
- D_f : função hidrostática da pressão de mobilização dos fluidos do modelo de Farr et al (1990);
- D_o : espessura de produto no solo;
- $DTP_{estatico}$: distância da superfície do solo até o topo da fase livre;
- D_w^{ao} : distância do topo do solo à interface ar/óleo no poço de monitoramento;
- D_w^{ow} : distância do topo do solo à interface óleo/água no poço de monitoramento;
- F – fator de formação para a relação de Blake e Hall (1985);
- g: aceleração da gravidade;
- $h_{c_{DR}}^{aw}$: altura capilar média entre água e ar em condição de drenagem;
- $h_{c_{EM}}^{aw}$: altura capilar média entre água e ar em condição de embebição;
- h: altura de óleo no poço.
- $\overline{h_o^m}$: altura média da camada de óleo no meio poroso;
- $\overline{h_o}$: espessura total de óleo no meio, ou volume de óleo por unidade de área;
- h_a : distância do nível livre de água até a base do óleo livre;
- $h_{c_{virg DR}}$: altura capilar virgem em condição de drenagem;
- h_c : altura capilar;
- h_c^{ao} : altura da franja capilar para ar e óleo.
- h_c^{ow} : altura da franja capilar para óleo e água;
- H_o : espessura de óleo no poço de monitoramento;
- h_{ol}^m : altura de óleo livre no meio;
- h_o^m : altura de óleo no meio;
- h_o^P : altura de óleo no poço;
- $h_p / \text{área}$: altura de produto por unidade de área;
- h_w : altura de produto no poço de monitoramento;
- h_p : altura de produto da base da contaminação no meio até a interface óleo água no poço;
- h_l : altura de óleo livre no meio poroso;
- h_{co} : altura da franja capilar óleo/ar
- K_{fo} : condutividade do empacotamento do filtro do poço de monitoramento em relação ao óleo;
- k_{ro} : permeabilidade relativa do óleo;
- P_c : pressão capilar;
- P_c^{oa} : pressão capilar óleo ar;
- P_c^{wo} : pressão capilar água óleo;
- P_d^{ao} : Pressão de mobilização (ou pressão capilar) ar/óleo;

P_d^{ow} : Pressão de mobilização (ou pressão capilar) óleo/água;

R: taxa entre as alturas de produto no meio e no poço;

r_w : raio do poço;

S_g : gravidade específica do óleo;

S_r : saturação residual de água;

t: tempo em que são realizadas as medidas de altura de produto no poço no teste de recuperação;

t_c : tempo em que a taxa de aumento da espessura de produto passa a não constante;

V_o : volume de produto por unidade de área;

x: profundidade da interface gasolina água no poço abaixo do nível livre de água no modelo conceitual de Blake e Hall (1984);

z_{ao} : altura da interface ar óleo no poço de monitoramento medida de um datum inferior;

z_{aw} : altura da interface água ar no piezômetro (sem contaminação) medida de um datum inferior;

z_{ow} : altura da interface água óleo no poço de monitoramento medida de um datum inferior;

Z_p : elevação da superfície potenciométrica;

Z_w : elevação da interface óleo/água no poço;

Z_o : elevação da interface óleo/ar no poço;

σ : tensão interfacial;

ΔP : diferença de pressão através da interface;

1 Introdução e objetivos

1.1 Introdução

Contaminações subterrâneas com produtos imiscíveis em água são problemas graves e que ocorrem com frequência no modelo de sociedade industrializada em que vivemos. Acidentes com derivados de petróleo, como a gasolina por exemplo, se enquadram nesta categoria de problema ambiental. Em contaminações desta natureza, os poços de monitoramento das águas subterrâneas representam a fonte mais segura de informação sobre sua extensão por permitirem, além da amostragem de água, a medição da fase livre de contaminante. A fase livre medida no poço de monitoramento, por sua vez, não é exatamente igual à fase livre existente no solo, visto que no solo agem forças de natureza capilar que não estão presentes no poço de monitoramento. Desta forma, é preciso uma relação matemática para obter o valor da fase livre no meio poroso a partir da informação da fase livre no poço de monitoramento.

Dentre os fenômenos responsáveis pela diferença entre as espessuras de produto, os mais importantes são a presença de efeitos capilares no meio poroso e sua ausência no poço de monitoramento e as diferenças entre as propriedades do fluido contaminante e água presentes no sistema. Os efeitos capilares são causados pela tensão interfacial que existe entre dois fluidos imiscíveis, fazendo com que esta manifestação física seja também decorrente das características do par de fluidos presente no meio poroso. Assim, a diferença entre as espessuras é atribuída principalmente às características dos fluidos mas também é influenciada pelas características do meio poroso.

Desta forma, qualquer situação que altere as características dos fluidos deve também alterar a relação entre as espessuras de produto. No caso de contaminações com gasolina brasileira, que apresenta em sua formulação a adição de teores variáveis de etanol (22 a 26%), a presença deste cossolvente deve alterar as características da gasolina e também do par de fluidos gasolina e água. Certamente o estabelecimento da relação entre as espessuras de produto, neste caso, torna-se mais complexo em função da ação cossolvente do etanol sobre os compostos da gasolina. Por outro lado, se as modificações que este cossolvente produzir na gasolina puderem ser representadas pela modificações nos parâmetros da gasolina com etanol, possivelmente possa-se usar a mesma relação matemática usada para a gasolina pura mas alterando o valor dos parâmetros da gasolina com etanol como a densidade e a tensão interfacial. Outro fator importante que deve ser considerado no sistema gasolina, etanol e água

é a forte tendência que o etanol possui em se transferir da gasolina para a água por ser um solvente hidrofílico. A variação da tensão interfacial com a transferência de massa é um comportamento que já foi verificado mas que ainda não foi profundamente estudado especialmente para o referido sistema. Entretanto, devido à hidrofília do etanol espera-se uma rápida transferência de massa da gasolina para a água e a possibilidade de se trabalhar na relação matemática apenas com a tensão interfacial de equilíbrio do sistema.

Dentro deste cenário, esta tese de doutorado versa sobre o problema do estabelecimento da relação matemática entre as espessuras de gasolina focalizando o caso da gasolina brasileira. É proposta uma relação hidrostática para a situação de equilíbrio entre as forças que agem nos fluidos no poço e no meio poroso. A proposição da relação hidrostática, em tese, deveria ser capaz de representar bem ambos problemas, o da gasolina pura e o da gasolina com etanol apenas alterando as propriedades da gasolina dentro da relação matemática considerando um estado de equilíbrio após a transferência de massa se completar.

Nesta tese são usadas algumas convenções comuns à literatura da área. A espessura de gasolina no poço de monitoramento é chamada de espessura aparente e a espessura de gasolina no meio poroso de espessura real. O termo gasolina é usado para designar gasolina pura e o termo E24 para gasolina misturada a 24% de etanol. Esta proporção de 24% de etanol foi usada por ser o teor utilizado na gasolina comercial brasileira na época da condução dos experimentos.

1.2 Contextualização

Os derivados de petróleo são os combustíveis mais usados pelas sociedades modernas. O aumento da demanda fez crescer as indústrias produtoras de derivados, as beneficiadoras de petróleo bruto e a popularização da tecnologia que utiliza os derivados fez crescer as distribuidoras e os postos de abastecimento. A difusão do uso e as facilidades de consumo fizeram com que os derivados passassem a ser parte do cotidiano das pessoas, com as instalações que comercializam estes produtos co-existindo em locais densamente povoados. Entretanto, apesar da aceitação desta proximidade, os compostos presentes no petróleo bruto e nos derivados englobam substâncias químicas altamente poluentes e perigosas.

O aumento do número de acidentes com derivados de petróleo está, de certa forma, associado a esta popularização do uso. Os acidentes mais visíveis por terem mais espaço na mídia são sem dúvida os grandes acidentes envolvendo em especial derramamento de óleo em

cursos de água superficiais. Entretanto os vazamentos envolvendo contaminações subterrâneas são sem dúvida mais numerosos (Charbeneau et al, 1992; Oliveira, 1992; Bedient et al, 1994; Corseuil e Marins, 1997; Corseuil et al, 1997; Finotti, 1997; Domenico e Shwartz, 1997) e devido a sua pouca divulgação e a demora em sua detecção podem representar riscos maiores para as populações e para o meio ambiente.

Os tanques de armazenamento subterrâneo são grandes responsáveis por acidentes com derivados de petróleo contaminando o solo e as água subterrâneas. A dificuldade de fiscalização e tratamento deste tipo de contaminação são explicitados na recente criação da Resolução Nº 273 de 29/11/2000 do CONAMA que apresenta o seguinte texto em seu prólogo:

“(…) considerando que toda instalação e sistemas de armazenamento de derivados de petróleo e outros combustíveis, configuram-se como empreendimentos potencialmente ou parcialmente poluidores e geradores de acidentes ambientais;

considerando que os vazamentos de derivados de petróleo e outros combustíveis podem causar contaminação de corpos d’água subterrâneos e superficiais, do solo e do ar;

considerando os riscos de incêndio e explosões, decorrentes desses vazamentos, principalmente, pelo fato de que parte desses estabelecimentos localizam-se em áreas densamente povoadas;

considerando que a ocorrência de vazamentos vem aumentando significativamente nos últimos anos em função da manutenção inadequada ou insuficiente, da obsolescência do sistema e equipamentos e da falta de treinamento de pessoal;

considerando a ausência e/ou uso inadequado de sistemas confiáveis para a detecção de vazamento;

considerando a insuficiência e ineficácia de capacidade de resposta frente a essas ocorrências e, em alguns casos, a dificuldade de implementar as ações necessárias, resolve: (...)” (CONAMA, 2000).

Neste texto verifica-se também o reconhecimento da dificuldade de detecção deste tipo de contaminação bem como da dificuldade de solucioná-lo. De fato, esta área requer ainda maiores esclarecimentos em torno da físico-química dos compostos nos meios porosos para que tecnologias de avaliação e remediação mais eficazes possam ser desenvolvidas.

A questão da fase livre em uma contaminação faz parte destes fenômenos ainda por ser melhor investigados. A Figura 1.1 mostra uma contaminação subterrânea com fase livre e poço de monitoramento. A fase livre pode ser definida como a porção de contaminação dentro do meio poroso que se encontra em um grau de saturação tal que a ação das forças capilares não é suficiente para impedir sua movimentação. Ou seja a fase livre se encontra em saturação acima da saturação residual e apresenta continuidade e mobilidade constituindo uma parcela da contaminação que teoricamente pode ser retirada do meio poroso.

A retirada da fase livre é uma das primeiras atividades a serem desenvolvidas na remediação de uma área contaminada, já que sua mobilidade representa risco de aumento da região contaminada e, por se tratar de produto puro, representa uma fonte quase inesgotável

de geração de pluma de gases no solo que podem atingir a superfície do terreno e de pluma de contaminação dissolvida na água subterrânea. A quantificação adequada da fase livre em uma contaminação subterrânea é importante também para a avaliação dos passivos ambientais que áreas com este tipo de problema podem representar.

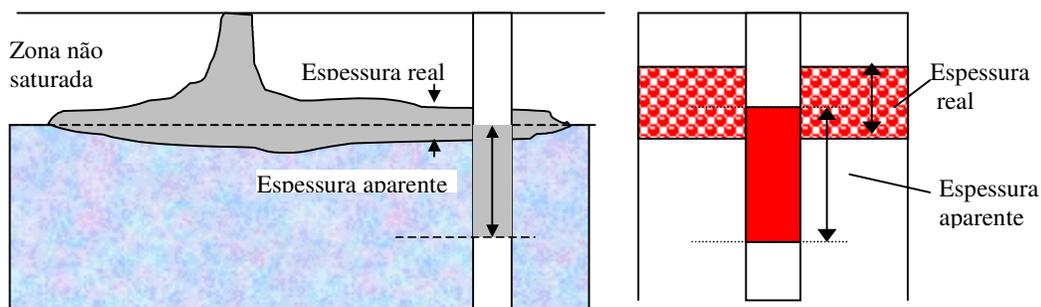


Figura 1.1. Contaminação subterrânea com fase livre e poço de monitoramento

A retirada da pluma de fase livre em uma contaminação subterrânea pressupõe a estimativa do volume de produto nesta fase livre. A maneira de se estimar o volume da fase livre é através da observação de sua espessura em poços de monitoramento. Entretanto, a relação entre a espessura real e a espessura aparente não é de equivalência. Normalmente as espessuras de produto no poço de monitoramento são bem maiores do que suas espessuras correspondentes no meio poroso. A causa desta diferença está relacionada à pressão capilar presente no meio e ausente no poço e à diferença de densidade entre a água e a gasolina. Como a pressão capilar é causada pelas forças presentes na interface formada entre os fluidos imiscíveis, a tensão interfacial e a tensão superficial entre os fluidos é fundamental para a avaliação da diferença entre as espessuras.

No caso da fase livre em contaminações com gasolina misturada a etanol seu comportamento é diferenciado da contaminação com gasolina pura. No caso do Brasil, a adição de etanol à gasolina tem variado de 20 a 26% desde a decisão de adicionar este co-solvente à gasolina. A presença de etanol altera a densidade da gasolina, altera a tensão interfacial e a tensão superficial. Como as tensões superficial e interfacial são responsáveis pela ascensão capilar, toda a distribuição do fluido é alterada em relação à gasolina pura e o resultado são espessuras real e aparente muito diferentes. Há ainda outro fator importante que é a hidrofília do etanol. Assim a tendência é de migração do etanol inicialmente presente na gasolina para a água alterando as características da gasolina ao longo do tempo em que se

processa esta transferência. Os parâmetros mais afetados são a tensão interfacial, a tensão superficial e a densidade.

Vários pesquisadores têm tentado estabelecer a relação entre as duas espessuras para contaminações com produtos puros como Zilliox e Muntzer (1975), Schiegg (1984), Blake e Hall (1984), Hall et al. (1984), Ballestero et al. (1994), dentre outros. Além da relação entre as espessuras há ainda autores que contestam a validade de tal relação já que a distribuição do fluido na vertical no meio poroso não é uniforme, o mais importante para estes autores seria um método para estimar o volume de contaminante no meio poroso e não apenas a relação entre as duas alturas. Dentro desta linha podemos citar os trabalhos de Farr et al. (1990) e Lenhard e Parker (1990). No que se refere à relação aquífero poço em gasolinas misturadas com etanol, foram publicados os trabalhos de Pereira (2000) e Ferreira (2003). Pereira (2000) e Ferreira (2003) mostraram que a presença do etanol na gasolina produz variações significativas na espessura de produto no poço. Nos seus experimentos as diferenças de espessura foram evidentes sendo que a contaminação com gasolina pura produziu espessuras maiores do que a contaminação com gasolina misturada a 24% de etanol.

A diferença de comportamento da gasolina misturada a etanol e a sua utilização em todo o território nacional faz com que o desenvolvimento da teoria que vai embasar as soluções para os problemas ambientais relacionados a este tipo de contaminação seja necessário e urgente. A definição do escopo teórico do comportamento deste tipo de contaminação é fundamental para a busca de alternativas para remediação de contaminações desta natureza. O uso de modelos matemáticos desenvolvidos para contaminações com gasolina pura pode ter sua eficiência altamente prejudicada por não estarem contempladas as modificações que o etanol provoca na gasolina, podendo até mesmo ser desaconselhável seu uso. Algumas iniciativas neste sentido têm sido documentadas nos seguintes trabalhos: Corseuil (1995), Corseuil et al (1996), Corseuil e Alvarez (1996), Heermann e Powers (1998), Oliveira (1997), Powers et al (2000) e Pereira (2000). Entretanto apesar da evolução da pesquisa na área ainda há muito questões a serem elucidadas.

1.3 *Formulação do problema*

A necessidade de se estimar tanto a espessura real de gasolina com etanol a partir da espessura aparente quanto o volume de gasolina presente no meio poroso foi o estimulador desta tese de doutoramento. Neste sentido buscou-se testar uma relação simples baseada em princípios da hidrostática que se adequasse aos valores de espessuras observados em

experimentos de laboratório usando pilotos. A hipótese básica é que a relação hidrostática proposta para relacionar as espessuras de produto, por incluir a pressão capilar e as propriedades dos fluidos como densidade e tensão interfacial, não muda em função do tipo de gasolina utilizada, seja ela com etanol a 24% ou pura. Inicialmente supõe-se que esta hipótese se sustenta pelo fato de que a mudança nas propriedades do fluido incluídas na relação matemática seria suficiente para explicar as modificações de espessuras entre as gasolinas pura e com etanol e desta forma a mesma equação seria suficiente para representar ambos casos de contaminação. O que muda são as propriedades da gasolina que se alteram consideravelmente com a presença do etanol e estas propriedades são alimentadoras da relação hidrostática básica. Desta forma, a variação das propriedades estando contemplada na relação hidrostática seria suficiente para que o ajuste da equação matemática fosse satisfatório para ambos tipos de gasolina. Os experimentos de laboratório foram no sentido de testar esta hipótese e estabelecer a relação hidrostática entre as espessuras de gasolina tanto para a gasolina pura quanto para a gasolina com etanol. Quanto à transferência de massa do etanol presente na gasolina para a água, supõe-se que, devido à hidrofilia do etanol, a transferência de massa seja rápida e assim possa se usar apenas o valor das propriedades dos fluidos após o equilíbrio para alimentar satisfatoriamente a relação matemática.

1.4 Objetivos

Objetivo geral

O objetivo principal da tese é o estabelecimento e teste de uma relação matemática simples baseada em princípios da hidrostática para relacionar espessuras real e aparente em fase livre constituída de gasolina pura e de gasolina com etanol. O teste da relação matemática foi realizado com dados obtidos de experimentos em laboratório usando pilotos.

Objetivos específicos

- Estudo da tensão interfacial entre gasolina e água e de sua variação em função da presença de etanol;
- Verificação da influência da transferência de massa na relação hidrostática já que o etanol presente na gasolina tem forte tendência em se transferir para a água quando em contato com ela;
- Formulação do modelo conceitual e do modelo matemático para relacionar as duas espessuras de gasolina tanto para gasolina pura quanto para gasolina com etanol;
- Condução de análise de sensibilidade do modelo matemático proposto;

- Condução de experimentos em laboratório para produção de dados de espessuras real e aparente para testar o ajuste da equação do modelo matemático;

1.5 Organização do texto

O Capítulo 1 traz contextualização do tema central da tese, a formulação da hipótese central e a definição dos objetivos do trabalho.

O Capítulo 2 traz uma revisão bibliográfica sobre a tensão interfacial em sistemas pseudo-ternários como o sistema formado por gasolina-água-etanol enfocando a questão da transferência de massa de uma fase para outra e suas implicações. Apresenta também uma revisão cronológica dos trabalhos mais importantes desenvolvidos sobre o tema relação de espessuras de produto no aquífero e no poço.

Como foram realizados três experimentos diferentes ao longo do trabalho, o texto foi organizado de forma a detalhar estes experimentos em capítulos separados. No Capítulo 3 são apresentados os experimentos com medidas da variação da tensão interfacial e sua relação com a transferência de massa. No Capítulo 4 é apresentado o modelo conceitual e a equação matemática. Neste capítulo é descrito também o primeiro experimento com piloto em laboratório. Os experimentos foram conduzidos em colunas de vidro pequenas e meio poroso constituído de esferas de vidro. No Capítulo 5 são descritos os experimentos com colunas acrílicas de dimensões maiores que as de vidro e meio poroso composto por areia quartzosa. Nestes dois últimos capítulos são gerados os dados de espessuras real e aparente que são usados para ajuste do modelo conceitual e matemático proposto.

Finalmente no Capítulo 6 são apresentadas as conclusões da tese e as recomendações para trabalhos futuros. Há ainda dois anexos. No Anexo I são mostradas as propriedades detalhadas das gasolinas usadas nos experimentos e no Anexo II os dados brutos gerados nos experimentos com as colunas de vidro e acrílicas

2 Revisão bibliográfica

2.1 Introdução

As diferenças observadas entre as espessuras real e aparente de produto em uma contaminação subterrânea são decorrentes principalmente das forças capilares presentes no meio poroso e de sua ausência no poço de monitoramento. Assim enquanto no poço os fluidos são equilibrados pelo peso de sua coluna, no meio poroso, além do peso existe uma força em sentido contrário responsável pela ascensão capilar. A ascensão capilar advém da escala diminuta dos poros que produz um efeito de ascensão dos fluidos na interface de contato entre dois fluidos diferentes. Como em uma contaminação subterrânea a entrada do contaminante produz a formação de duas interfaces a gasolina-ar e a gasolina-água duas forças de ascensão capilar estarão agindo na coluna de gasolina no meio poroso. A tensão interfacial entre os fluidos é o parâmetro que quantifica esta propriedade das interfaces. Logo a tensão interfacial é determinante no estabelecimento das relações entre espessuras de produto no meio e no poço de monitoramento.

As interfaces entre os fluidos são portanto muito importantes no estabelecimento das relações entre as espessuras, e qualquer fenômeno que ocorra nesta interface é candidato a alterar esta relação. O sistema estudado formado por gasolina-água-etanol apresenta a peculiaridade do etanol ser altamente hidrofílico e desta forma, se transferir da gasolina para a água. A transferência se processa através da interface e altera a tensão interfacial. Assim é de se esperar uma alteração da relação entre as espessuras de produto.

Com base nestes considerações a revisão bibliográfica ora apresentada contempla os fenômenos envolvidos no sistema em estudo para possibilitar a compreensão de sua influência sobre a relação entre as espessuras de produto. Para atingir este objetivo iniciou-se com a revisão sobre a tensão interfacial em sistemas similares compostos de água-hidrocarboneto-soluto. O soluto em geral é algum tipo de álcool, acetona, éter ou mesmo sais. A variação da tensão interfacial com a transferência de massa foi focalizada nesta parte da revisão. Posteriormente foi revisada a forma gráfica de representação deste tipo de sistemas que é através dos diagramas ternários ou pseudo-ternários. Foram também revisadas as variações

das propriedades da gasolina com a presença de etanol. Finalmente foram revisados os autores que se dedicaram ao estudo e ao estabelecimento da relação entre espessura real e aparente.

2.2 Tensão interfacial

A tensão interfacial é uma das forças mais importantes em um sistema de meio poroso em presença de fluidos. Por ser a responsável pela ascensão capilar é também de fundamental importância para todos os fenômenos a ela relacionados como a distribuição dos fluidos, a resistência ao fluxo e ao movimento dos fluidos no meio. Em termos de fase livre e espessuras de produto a pressão capilar e o peso da camada são as duas forças reguladoras. Como a tensão interfacial está diretamente ligada à pressão capilar ela é um dos parâmetros mais importantes na definição das espessuras de produto. A altura capilar pode ser calculada pela equação de Laplace (2.1). Nesta equação pode-se notar a influência da tensão interfacial na estimativa da altura capilar.

$$P_c = \Delta\rho \cdot g \cdot h_c = \frac{4 \cdot \sigma \cdot \cos\theta}{D} \quad (2.1)$$

Em que:

- $\Delta\rho$: diferença entre a massa específica dos fluidos
- θ : ângulo de contato entre os fluidos;
- σ : tensão interfacial para o par de fluidos em questão;
- D : diâmetro efetivo do meio poroso;
- P_c : pressão capilar;
- h_c : altura capilar
- g : aceleração da gravidade.

Em um sistema de gasolina pura e água a tensão interfacial tem sido medida por vários métodos e documentada por exemplo nos compêndios de propriedades químicas. Entretanto como o valor da tensão interfacial da gasolina varia muito em função do tipo de gasolina estas medidas são de pouca utilidade. No caso da gasolina misturada a etanol a situação se torna mais complexa porque o etanol, por ser um solvente polar tem grande afinidade pela água e uma tendência em se transferir da fase gasolina para a fase água com taxas de transferência de massa relativamente altas. Assim, na medida da tensão interfacial, quando as fases gasolina com etanol e água pura forem postas em contato iniciará a transferência do etanol para a água. Esta transferência que ocorre exatamente na interface e depois se espalha pela massa de fluido, tem grande influência nas forças superficiais e conseqüentemente na medida da tensão interfacial. Portanto, é de esperar um comportamento de alteração da tensão interfacial deste

sistema em relação ao tempo, até que se atinja o equilíbrio, se estabilize a transferência de massa e a medida da tensão interfacial tenda para um valor constante. Os sistemas bem comportados funcionam desta maneira com transferência de massa difusiva (Adamson, 1990).

Na literatura têm sido documentados comportamentos diferentes para alguns sistemas de hidrocarbonetos e certos solventes em contato com água. Foram encontradas referências a sistemas de hexano, água e etanol em equilíbrio (Cornelisse et al, 1998); gotas de água em tolueno (ou éter de petróleo) com acetona a 4% (Haydon, 1957); água e benzeno com vários álcoois como etanol e metanol (Linde et al, 1961 apud Sawistowski, 1971) e água, tolueno e acetona ou álcool diacetona (Javed et al, 1989). Gotas do hidrocarboneto com o solvente, quando colocadas em contato com a água apresentam movimentos bruscos da interface provenientes aparentemente de alguma força interna do sistema, além de apresentarem variação da tensão interfacial. Este comportamento parece estar relacionado à transferência de massa através da interface e tem sido chamado de efeito Marangoni. Consiste basicamente em movimentos físicos da gota do fluido devido a gradientes de concentração de solutos presentes em um dos fluidos. Estes movimentos podem acelerar a transferência de massa que deixa de ser apenas difusiva.

2.2.1 Transferência de massa e tensão interfacial

Em sistemas de três componentes e duas fases com gradiente de concentração entre as fases ocorre transferência de massa. A transferência de massa na maior parte dos sistemas ocorre por difusão e pode ser modelada pelas leis de Fick. Um modelo de camada única que pode ser visto na Figura 2.1 pode ser aplicado a este tipo de transferência. Neste modelo, considera-se que na superfície de contato existe uma camada de soluto que vai tendo suas moléculas substituídas na medida em que elas vão transpondo a interface para o outro fluido, (Davies e Rideal, 1963). A tensão interfacial geralmente é modificada pela transferência de massa, mas nos sistemas difusivos, após atingido o equilíbrio do soluto nas duas fases, a tensão interfacial apresenta um valor que não varia mais, chamado de tensão interfacial de equilíbrio.

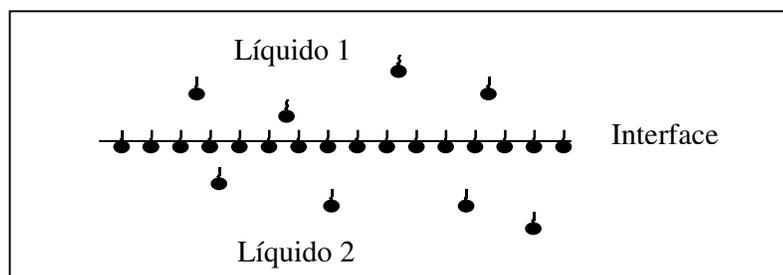


Figura 2.1. Modelo da monocamada nas interfaces líquido-líquido

Em geral, a transferência de massa na interface líquido-líquido pode ser dividida em três passos: difusão em uma fase até a interface; transposição da interface e difusão na outra fase. Os cálculos dependem portanto dos três coeficientes de transferência de massa. Supõe-se que a resistência da passagem da interface é desprezível, ficando apenas os outros dois como limitantes. Supõe-se também que as condições hidrodinâmicas próximas da interface podem ser unicamente descritas pelo número de Reynolds (taxa das forças inerciais em relação às forças viscosas). Ao final, um dos resultados deste modelo é que na interface as duas fases estão em equilíbrio. Este equilíbrio se refere tanto à concentração, energia térmica, assim como um equilíbrio entre as forças que agem na interface. Uma destas forças, a tensão interfacial, é uma característica da interface.

Quando o valor da tensão interfacial é localmente afetado pelos processos de transferência, o equilíbrio das forças será perturbado e movimentos na interface podem ocorrer. Estes movimentos, chamados de convecção interfacial espontânea, são transferidos por continuidade para as subcamadas adjacentes, e assim, alteram a taxa de transferência e o número de Reynolds não pode mais ser usado para descrever satisfatoriamente as condições hidrodinâmicas (Sawistowski, 1971).

Os trabalhos estudados atribuem a convecção interfacial a um fenômeno que chamam de efeito Marangoni, por ter sido observado primeiro por este cientista italiano no final do século XVIII. A presença de efeito Marangoni nos sistemas insere uma componente adicional de transferência de massa tornando inadequado o uso do modelo difusivo da camada única.

2.2.2 Efeito Marangoni

O termo Efeito Marangoni se refere a um número de fenômenos que procedem de gradientes de tensão interfacial e conseqüentemente de pressão interfacial (Lyford et al., 1998). O termo fenômeno de Marangoni é dado a fluxos interfaciais espontâneos originados a partir de gradientes de tensão interfacial. Estes gradientes podem ser gerados por mudanças locais das variáveis que afetam o valor da tensão interfacial, como concentração do soluto, temperatura e potencial elétrico interfacial. A Figura 2.2 mostra uma representação de interface com gradientes de concentração de soluto e perturbações. Os gradientes destas variáveis podem dar origem a padrões de circulação e movimentos que geram uma convecção interfacial. A convecção muda os parâmetros de transferência de massa que deixam de ser apenas difusivos. Assim, quando o fenômeno de Marangoni está presente, a transferência de massa se dá por convecção na interface e não de forma gradual por gradientes de concentração, como ocorre quando a transferência é apenas difusiva. O efeito Marangoni

pode levar ao acréscimo de até uma ordem de grandeza na transferência de massa o que pode ser comprovado experimentalmente e sustenta a importância da consideração deste fenômeno em alguns sistemas (De Ortiz, 1992).

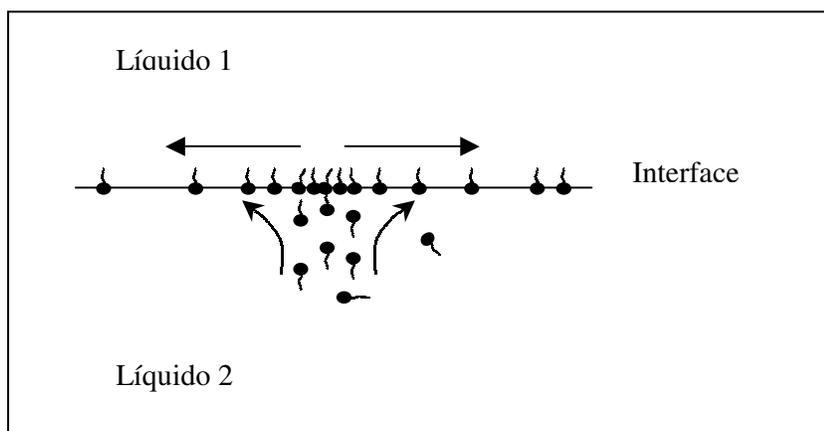


Figura 2.2. Gradiente de concentração de soluto na interface

Quanto à magnitude do efeito Marangoni, pesquisas em vários sistemas têm mostrado que em alguns casos, mesmo para pequenos gradientes de concentração, ocorre convecção na interface, enquanto para outros sistemas a transferência de massa por difusão na interface ocorre para um intervalo grande de gradientes de concentrações. A questão é como determinar as condições para ocorrência da convecção interfacial (De Ortiz, 1992). Há um mecanismo responsável pela geração do fenômeno de Marangoni. O mecanismo que gera a turbulência é baseado na resposta do sistema às variações locais de sua tensão interfacial. Se em um sistema com multicomponentes a tensão interfacial é função da concentração de solutos, da temperatura e, em menor escala, do potencial elétrico interfacial, então uma perturbação da tensão interfacial pode ser produzida por variações de uma destas variáveis.

No nível molecular as perturbações podem ser explicadas da seguinte forma: no estado inicial do sistema, a tensão interfacial é constante, vibrações mecânicas podem trazer elementos do meio da massa líquida para a interface causando variações locais na concentração e na temperatura e, como consequência, a variação local da tensão interfacial. As vibrações mecânicas podem ser provenientes por exemplo de perfis de temperatura devidos aos calores de solubilização. Essa variação local vai gerar fluxo radial dos pontos de menor tensão interfacial. Dependendo das características do sistema e da magnitude das

perturbações, estes movimentos podem restaurar a tensão interfacial ao estado não perturbado, eliminando a força desestabilizadora. Se por outro lado o gradiente de tensão interfacial permanece, o fluxo interfacial vai continuar gerando padrões de circulação na interface. Neste caso o sistema é instável na interface. Assim o estabelecimento da convecção interfacial depende da possibilidade de existência de gradientes de tensão interfacial e a evolução para uma convecção interfacial sustentável requer condições adicionais. Duas propriedades físicas são importantes, a difusividade e a viscosidade cinemática, não especificamente seu valor absoluto mas o valor relativo das constantes das duas fases (De Ortiz, 1992).

Fluxos induzidos por tensão interfacial não são a única causa de turbulência interfacial. Apesar de não estar incluído no fenômeno de Marangoni, segundo De Ortiz (1992), gradientes de densidade nas proximidades da interface podem produzir convecção interfacial e ter um efeito similar na taxa de transferência interfacial. Se um soluto diminui substancialmente a densidade das duas fases, sua transferência de uma fase para outra pode produzir gradientes de densidade. Assim movimentos convectivos podem aparecer em sistemas estáveis ao fenômeno de Marangoni. Esta convecção gravitacional pode ser gerada também por contrações volumétricas devidas a gradientes de densidade da mistura produzida por calor de reação ou de solubilidade (De Ortiz, 1992). Berg e Morig (1969) consideram que a diferença de densidade e a indução de alteração das densidades por difusão do soluto pode promover gradientes de tensão interfacial e logo inibir ou desenvolver efeito Marangoni.

2.2.3 Critérios de estabilidade

O efeito Marangoni refere-se a um número de fenômenos decorrentes de gradientes de tensão interfacial e, logo, de pressão interfacial. Sob este ponto de vista, é a instabilidade das superfícies fluidas, especialmente de gotas, que tem sido considerada a responsável pelo fenômeno (Lyford et al, 1998). Vários autores já estudaram a estabilidade das interfaces na tentativa de, baseados nas características dos fluidos, prever se ocorrerá instabilidade. A instabilidade da interface depende da resposta do sistema ao fluxo interfacial devido a mudanças locais na tensão interfacial. Se a perturbação interfacial cessa, o sistema é estável. Se, por outro lado, a perturbação aumenta no tempo, o sistema é instável.

De Ortiz (1992) faz uma revisão dos estudos que aplicam a análise de estabilidade para a derivação de critérios e divide os estudos em cinco categorias. Dentre estas categorias, apenas as duas primeiras se referem a fenômenos que podem ter ocorrido no sistema gasolina-água-etanol e por este motivo são descritas a seguir.

- a) Transferência de massa de um soluto puro através de uma interface plana

Nesta categoria se enquadra o critério de Sternling e Scriven e o critério de Marsh para transferência de massa em condições de não equilíbrio, Gross e Hixon para perfis de concentração não lineares na presença de uma resistência interfacial à transferência dos soluto e Sorensen. Segundo de Ortiz (1992), as condições que promovem a instabilidade interfacial em sistemas ternários são:

- transferência do soluto da fase com maior viscosidade;
- transferência do soluto da fase em que sua difusividade é menor;
- grande diferença nas viscosidades cinemáticas e difusividades do soluto entre as duas fases;
- gradientes de concentração muito acentuados perto da interface;
- tensão interfacial altamente sensível à concentração do soluto;
- baixas viscosidades e difusividades em ambas fases.

b) Transferência de massa com efeitos de calor em sistemas binários líquido-líquido

Abrange aqueles critérios que adicionam efeitos de calor na teoria de Sternling e Scriven. Ortiz e Sawistowski (1975) apud de Ortiz (1992) concluíram que a ordem de magnitude das forças desestabilizadoras devido à temperatura eram muito pequenas para modificar os critérios de estabilidade dos sistemas. Mas no caso de sistemas em que os fluidos são parcialmente solúveis um no outro esta resposta foi diferente. Pearson (1958), apud de Ortiz (1992), propôs mecanismos de instabilidade baseados em perturbações de Marangoni originadas por temperatura. Mendes-Tatsis e de Ortiz (1989) apud De Ortiz, (1992) realizaram experimento com ausência de gravidade para retirar a ação desta variável no sistema e concluíram que as perturbações térmicas de Marangoni podem ser fortes o suficiente para desestabilizar o sistema. Segundo De Ortiz (1992), as condições que promovem a instabilidade interfacial em sistemas binários são:

- calor de solução e variação da tensão interfacial com a temperatura apresentam sinais opostos;
- transferência de soluto da fase com menor viscosidade;
- valores absolutos elevados do número de Marangoni térmico.

2.2.4 Efeito das instabilidades de Marangoni nos coeficientes de transferência de massa – Movimentos erráticos e espasmódicos

Há poucas equações propostas para definir os coeficientes de transferência de massa em sistemas instáveis e a maioria delas contem parâmetros que requerem medidas experimentais complicadas. A intensidade da turbulência está em geral ligada à inclinação do

perfil de concentração e às propriedades físicas do sistema. Desta forma, o fator de aumento da transferência de massa também está ligado a estes fatores.

Um exemplo de turbulência em macroescala, chamado de gota pulsante (Kicking drop) foi observado inicialmente por Lewis e Pratt (1953) apud Haydon (1957). O fenômeno descrito por estes autores foi identificado em gotas que formadas dentro de ouro líquido apresentavam movimentos rápidos e espasmódicos sem que nenhuma força externa tivesse sido aplicada ao sistema. Posteriormente Haydon (1957) estudou as condições em que oscilações violentas e erráticas ocorrem, sugerindo um mecanismo baseado na dependência da tensão interfacial em relação às concentrações.

Thornton et al (1985) estudaram a dinâmica interfacial de uma gota de água suspensa em tolueno com transferência de massa de 3 solutos: ácido propiônico, acetona e álcool diacetona. O estudo foi feito em um aparato que formava a gota de água e fornecia fluxo constante de água adicionando e retirando fluido de forma a manter constante o volume da gota. Variando as concentrações de acetona no tolueno, o aumento da taxa de transferência de massa é substancial com o aumento da força geradora, no caso, a concentração de acetona. Mas a taxa de transferência decai rapidamente com o tempo até que alcança um valor constante. Com o aumento da acetona no tolueno, aumentaram também a intensidade e a frequência das perturbações. Entretanto, na medida em que a interface envelhece, tanto a intensidade quanto a frequência das perturbações decaem, seguindo o mesmo comportamento dos coeficientes de transferência de massa. O envelhecimento da gota se refere à passagem do tempo desde o início do contato entre os dois fluidos. Não foi observada turbulência no caso de ausência de transferência de massa. Diminuições na taxa de transferência de massa devido ao envelhecimento do interface em sistemas instáveis tem sido reportados por outros autores, sendo que Javed et al (1989) sugerem contaminação superficial, mas concluem que seus dados até aquele momento não poderiam fornecer uma explicação conclusiva.

Rogers et al (1987) apud De Ortiz (1992) encontraram um comportamento parecido para um sistema tributilfosfato/uranilnitrato/água, no caso de variação das concentrações. Descobriram que o fator de aumento da transferência de massa aumentou com a concentração que é a força geradora, e que rapidamente decresce com o tempo para um valor assintótico aproximadamente igual a 10% do valor inicial. No caso inverso não foi observada dependência com o tempo. Assim, o sistema apresenta instabilidade de Marangoni para transferência de massa para a fase orgânica, enquanto a transferência de massa da fase orgânica é apenas difusiva.

Haydon (1957) analisa o trabalho de Lewis e Pratt de 1953 e afirma que ao colocar uma gota de óleo com acetona dentro de água, a gota experimentava movimentos erráticos e

espasmódicos que diminuam com o tempo. Esses movimentos foram chamados de pulsos. Verificou também, ao comparar as taxas de transferência de massa, que em sistemas em que os pulsos ocorrem, esta transferência de massa é consideravelmente maior. Esse aumento era explicado qualitativamente como sendo devido ao aumento do estiramento da superfície de contato das fases em que a difusão molecular parecia predominar. Uma ilustração do fenômeno é mostrada na Figura 2.3. Os autores demonstraram que há uma violenta circulação na interface formando espécies de vórtices em sistemas em que ocorrem os pulsos. Em uma variedade de sistemas, a presença de detergentes e proteínas pode inibir o fenômeno, o que possivelmente ocorre em função da eliminação da variação local da tensão interfacial, que poderia ter sido causada por liberação de calor durante a transferência do soluto.

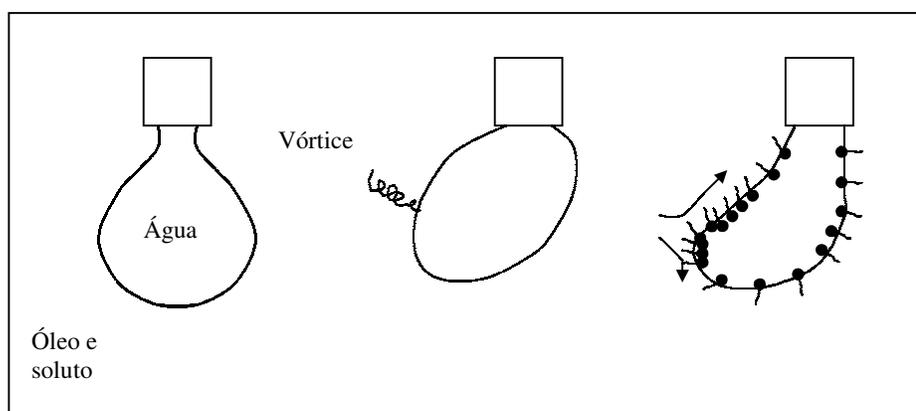


Figura 2.3. Efeito Marangoni causando a gota pulsante

Haydon (1957) usou gotas de água e mediu a tensão interfacial pelo método do volume da gota. Pelo fato do sistema usado pelo autor não estar em equilíbrio e o volume e a densidade da gota mudarem em função da transferência de massa, experimentou dificuldades nos seus experimentos. Inicialmente foram usadas água e uma solução de acetona e tolueno, neste caso o sistema apresentou pulsos violentos. Quando se usou água salgada ao invés de água pura, os pulsos desapareceram, mas voltaram a ocorrer se a concentração de sal era baixa. O que o levou a concluir que a difusão é fundamental para o processo de produção de pulsos, já que o sal quase não altera a tensão interfacial, mas altera consideravelmente o coeficiente de distribuição da acetona e, conseqüentemente, sua difusão. O uso de uma solução 0,004M de detergente no lugar da água pura também inibiu os pulsos, que foram restaurados quando a concentração usada de acetona foi maior. A concentração de acetona diminui bastante a tensão interfacial da interface tolueno/água, mas diminui muito pouco a da interface água/detergente e tolueno. Se a acetona é colocada ao lado de uma gota de água dentro do tolueno, a gota de água se movimenta assim que a acetona toca sua superfície e

ainda o primeiro pulso se dá na direção em que a acetona se encontra. No caso da solução de detergente o fenômeno dos pulsos não é tão intenso. Não poderia ter ocorrido difusão apreciável antes do pulso e assim a proposição de Lewis e Pratt (1953, apud Haydon, 1957) de que os pulsos são causados por mudanças locais na tensão interfacial devido à transferência de calor na transferência do soluto só pode ser considerada no máximo como um efeito secundário. Assim os autores assumem que durante a difusão ao longo da interface pode ocorrer alteração da tensão interfacial em função de diferenças locais de concentração do soluto que podem causar instabilidade da gota.

Sawistowski (1971) analisa o experimento de Linde e Schwarz de 1963 em que foi usado álcool (metanol, etanol, isopropanol) em pares como benzeno-água e hexano-água: “Em quase todos os casos convecção interfacial espontânea foi observada para a transferência do soluto da fase mais viscosa. Na direção oposta, curtos e fracos movimentos (poucos segundos) de convecção interfacial do tipo oscilatório foram ocasionalmente observados. A exceção deu-se na transferência de etanol 10% em hexano para glicol. Neste sistema as oscilações fortes e de longa duração foram notadas, contrárias aos critérios de estabilidade de Sternling”.

Sawistowski (1971) faz um relato interessante de que a presença de fortes perturbações interfaciais nos experimentos em sistemas binários parcialmente miscíveis causou surpresa. Se estes sistemas, em temperatura constante, são caracterizados por apenas uma concentração de equilíbrio, existe apenas um valor de tensão interfacial no equilíbrio. Então estas perturbações não podem ser explicadas em termos de diminuição local da tensão interfacial de equilíbrio induzida pela concentração. Por outro lado sistemas parcialmente miscíveis, em geral, têm tensão interfacial baixa (2 din/cm) e serão susceptíveis a mudanças locais na tensão interfacial causadas pelo que poderia ser um efeito secundário em condições normais. Assim, efeitos térmicos que acompanham a transferência de massa podem oferecer uma explicação ou, por outro lado, podem ser provenientes de tensão interfacial dinâmica, cujo comportamento em sistemas binários é desconhecido. Sawistowski (1971) reporta ainda a ocorrência de padrões do tipo células de circulação em um experimento em que se usou gás/líquido e verificou a transferência de etanol da água para o ar. Há assim uma associação da volatilização de fluidos com a alteração da tensão interfacial, ou superficial, neste caso.

2.3 Diagrama ternário do sistema gasolina-água-etanol

Os diagramas ternários são usados para descrever o comportamento de sistemas com três componentes em que dois destes componentes são imiscíveis. Normalmente o terceiro

componente é um solvente ou um surfactante que se distribui nas duas fases imiscíveis. Quando um dos componentes é composto por várias substâncias, como é o caso da gasolina o diagrama é chamado de pseudo-ternário. Este tipo de representação gráfica é muito útil por fornecer informação sobre as regiões em que o sistema se torna completamente miscível e as regiões em que os componentes aparecem completamente separados, fornecendo inclusive as concentrações de cada componente do sistema que levam a estas regiões. Desta forma, os diagramas podem ser usados para estudos de substituição dos fluidos dentro do meio poroso pelos esquemas de substituição com mistura completa (miscible displacement) e substituição com fases separadas (immiscible displacement).

Os diagramas ternários são representados por um triângulo equilátero e os componentes do sistema colocados em cada vértice. A concentração de cada componente varia de 0 a 100% ao longo do lado do triângulo. Todas as possíveis combinações de concentrações dos três componentes podem ser representadas pelos pontos no interior do diagrama. Dentro do diagrama, uma linha de solubilidade (curva binodal) separa as regiões em que o sistema se apresenta em uma ou em duas fases. Na região em que os componentes apresentam duas fases, as concentrações de cada uma das fases são dadas pelas extremidades de linhas interiores chamadas de linhas de amarração (tie lines). Como os pontos extremos das linhas de amarração definem as concentrações de equilíbrio das fases oléica e aquosa, as linhas de amarração são linhas em que a tensão interfacial é constante (Brandes e Farley, 1993).

O diagrama pseudo-ternário do sistema gasolina-água-etanol foi descrito inicialmente por Letcher et al (1986) que não apresentou na ocasião as linhas de amarração (tie lines) e nem os pontos da curva binodal. Posteriormente Oliveira (1997) apresentou o diagrama completo do sistema com todos os componentes necessários. Este diagrama é apresentado na Figura 2.4.

Plait point é o ponto localizado na curva binodal em que as composições das fases oléica e aquosa são idênticas. Os diagramas que representam sistemas em que o componente químico se solubiliza preferencialmente na fase oléica apresentam plait point do lado esquerdo da curva binodal e as linhas de amarração com inclinação descendente em direção ao vértice em que se encontra a água. Aqueles em que o componente se solubiliza preferencialmente na fase aquosa apresentam plait point do lado direito e linhas de amarração com inclinação descendente para o vértice óleo.

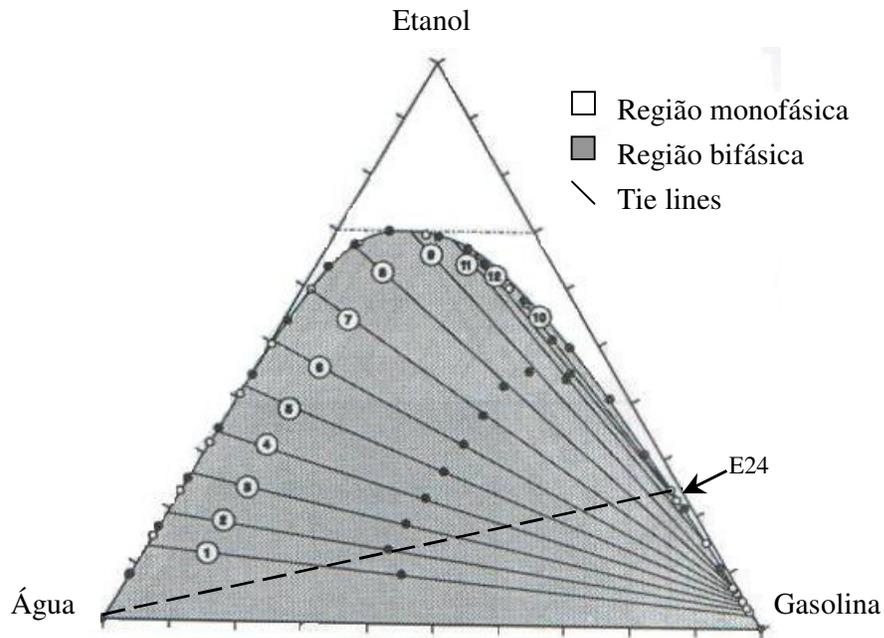


Figura 2.4 Diagrama pseudo-ternário do sistema gasolina-água-etanol (Oliveira, 1997)

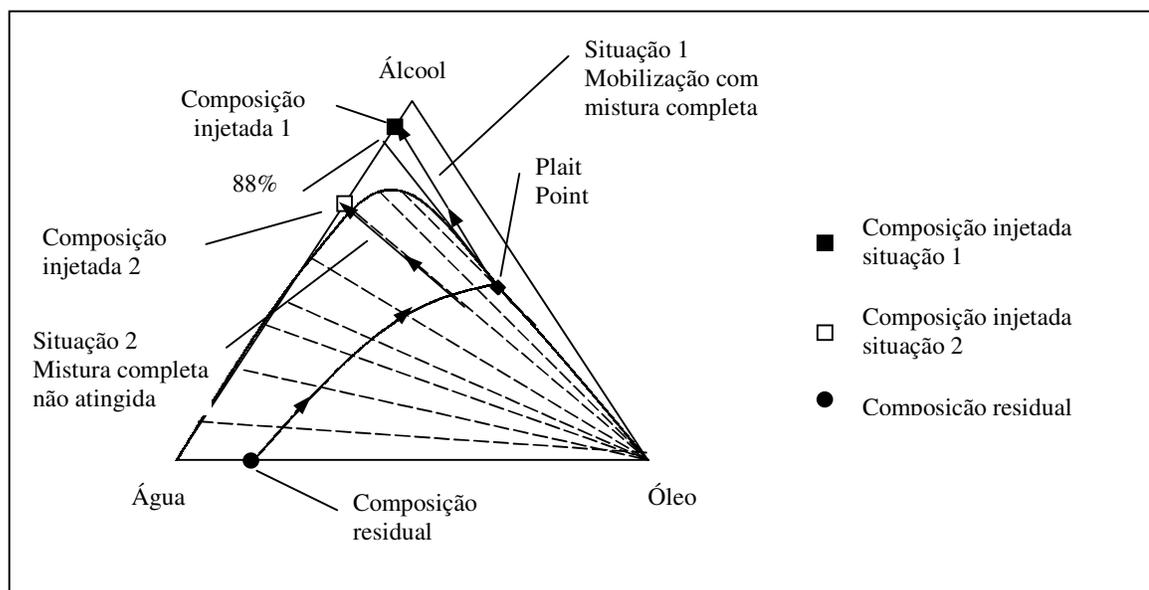


Figura 2.5. Diagrama ternário usado para verificação de ocorrência de mobilização de fase residual

O diagrama pseudoternário do sistema gasolina-água-etanol apresenta plait pont do lado direito. Para se atingir substituição com mistura completa nestes sistemas é preciso que a concentração de injeção da solução de água e solvente apresente valores de solvente acima do valor do plait point. A concentração mínima de etanol neste caso, para a injeção de água e

etanol para que se atinja a substituição com mistura completa deve ser de 88% de etanol e 12% de água aproximadamente (Oliveira, 1997). A Figura 2.5 mostra duas situações, a situação 1 em que há mobilização com mistura completa e a situação 2 em que não se atinge este patamar. Ressaltando que estas avaliações desprezam a dispersão hidrodinâmica com relação à frente de injeção da solução água solvente.

Na Figura 2.4 pode-se ver também, marcado com uma seta o ponto em que a gasolina E24 entraria em contato com a água do meio poroso. Como a injeção é um forma de pulso e o meio poroso está inicialmente saturado com água, a partir do contato da E24 com a água o sistema quase instantaneamente já se torna bifásico e a linha tracejada mostrada na figura mostra a evolução do sistema que tende a apresentar, relativamente, maiores proporções de água, a medida que o pulso injetado avança. O fato da linha tracejada cortar várias tie lines em direção ao vértice água indica a queda do valor da tensão interfacial do sistema.

2.4 Variação dos parâmetros da gasolina com a concentração de etanol

O comportamento da mistura gasolina etanol não é simples. Ao se misturarem volumes destas duas espécies a mistura final não representa a soma dos volumes adicionados. O fato dos volumes não serem aditivos faz com que a mistura apresente variações de densidade. Oliveira (1997) apresentou um equacionamento para previsão da densidade e da alteração de volume na mistura gasolina etanol em sistemas com os três fluidos em equilíbrio. A situação do contato de gasolina misturada a etanol com água pura também foi apresentada pelo autor em forma de um diagrama pseudoternário para as densidades da região em que há solubilidade completa das duas fases.

Nos experimentos reportados por Oliveira (1997) a mistura água etanol apresenta uma redução de volume e um conseqüente aumento de densidade. Esta variação pode ser modelada por uma equação teórica que o autor ajustou aos seus dados experimentais. Ambas equações, a teórica e a ajustada, podem ser vistas em (2.2). A equação se refere a sistemas em equilíbrio que consistem na mistura dos três componentes. Estes resultados também foram apresentados em um diagrama ternário para a distribuição das densidades que pode ser visto na Figura 2.6. Nesta figura verifica-se que o sistema gasolina-água-etanol se torna mais denso na região monofásica, à medida em que maior porcentagem de água apresenta o sistema. No caso do lado direito do diagrama da figura verifica-se para sistema bifásico gasolina e etanol que, quanto maior a concentração de etanol, mais denso é o sistema.

$$\rho_{mis} = \rho_a X_a + \rho_E X_E + I \cdot X_a \cdot X_E \quad (2.2)$$

$$\rho_{mis} = 0,9989 X_a + 0,7845 X_E - 0,138 \cdot X_a \cdot X_E$$

Em que:

- ρ_{mis} : densidade da mistura;
- ρ_a : densidade da água;
- ρ_E : densidade do etanol;
- I: termo de interação molecular determinado experimentalmente;
- X_i : fração molar da espécie i.

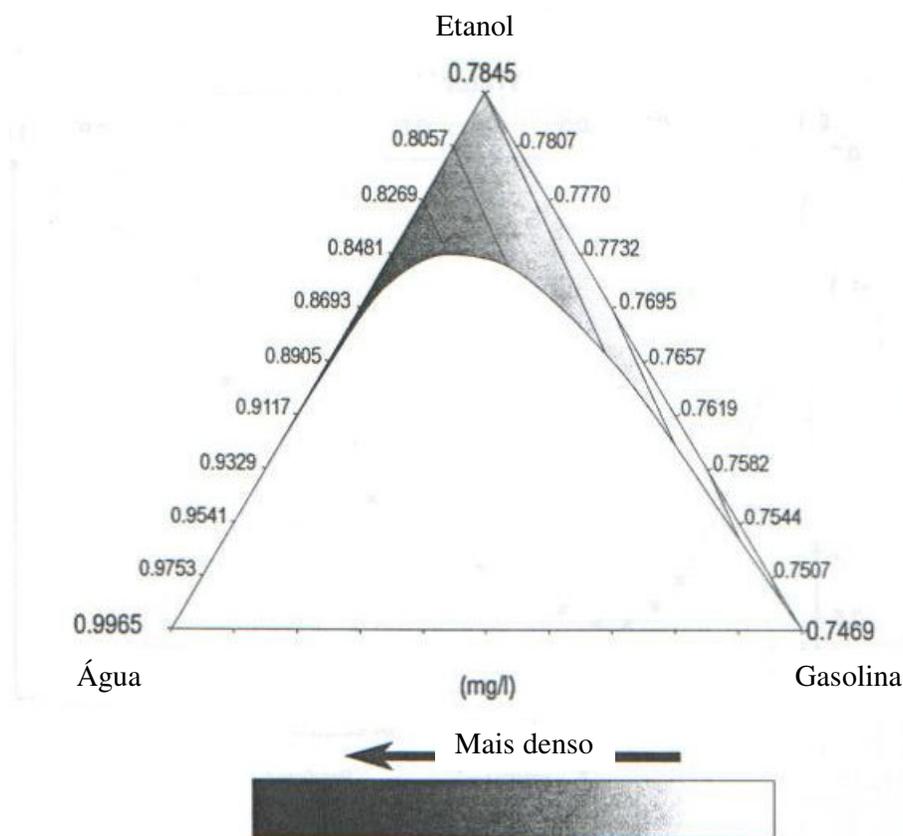


Figura 2.6. Distribuição da densidade no sistema gasolina-água-etanol (Adaptado de Oliveira, 1997)

A variação da tensão interfacial também é reportada para o sistema gasolina, água e etanol. Oliveira (1997) conduziu um experimento em que a tensão interfacial é medida para várias proporções dos três componentes incorporando a variação do volume de etanol com a conseqüente variação das densidades no sistema em situação de equilíbrio prévio entre as fases. A variação da tensão interfacial demonstrou um comportamento exponencial em

relação à variação da fração molar de etanol na fase aquosa do sistema ternário. A equação (2.3) representa o ajuste aos dados experimentais.

$$y = 21,872e^{-5,9461 \cdot x} \quad (2.3)$$

Em que:

y: tensão interfacial;

x: fração molar de etanol na fase aquosa.

2.5 Relação entre espessura real e espessura aparente de LNAPL

2.5.1 Introdução

A relação entre a espessura real e aparente tem sido objeto de estudo de vários autores sem no entanto ter se alcançado ainda uma teoria universal e satisfatória para todos os casos. A leitura dos textos que abordam o uso de poços de monitoramento para estimativa da espessura real mostrou que desde o primeiro o trabalho, o de Van Dam em 1967, muito se produziu e várias formas de abordagem foram criadas. Nesta revisão são apresentados os trabalhos que tratam do estabelecimento de algum tipo de relação matemática entre as espessuras real e aparente ou de formas de estimar a espessura real com dados de espessura aparente.

Van Dam, 1967

O primeiro trabalho que aborda a relação aquífero poço foi publicado por Van Dam (1967). Neste trabalho procurou-se explicar como a contaminação com fluidos mais leves que a água se comporta na região da franja capilar. Basicamente o autor aplica os princípios da equação de Darcy para fluxo em meios porosos modificada para o fluxo multifásico com a introdução de uma permeabilidade relativa dependente da saturação dos vários fluidos proposta por Leverett (1941). A equação assim formulada é uma ferramenta poderosa na descrição do fluxo multifásico, mas quando se trata de avaliação da região da franja capilar a equação de Darcy precisa ser modificada. A introdução de um termo de pressão capilar na equação dos potenciais leva à criação de uma equação dependente da saturação de fluidos e aplicável nesta região.

Montada a equação para apenas um fluido as equações para dois e três fluidos são montadas introduzindo-se o conceito de permeabilidade relativa. Como o equacionamento das

forças capilares no sistema com três fases é complexo, são assumidas algumas hipóteses para permitir o tratamento como saturação residual de água em toda extensão, grãos recobertos por filme de água, embebição de óleo em relação ao ar e drenagem para óleo mobilizando água. Na região da franja capilar as mesmas equações para os potenciais são usadas mas são feitas considerações sobre as saturações relativas dos fluidos.

Em relação aos poços de monitoramento, o potencial do óleo na pluma de contaminação no meio poroso é maior que aquele que está no poço de monitoramento. Se o poço está situado na zona de infiltração e o óleo móvel está contido na camada acima da zona capilar água/ar, seu potencial é mais alto que no poço de monitoramento, conseqüentemente o óleo vai entrar no poço de observação e flutuar no topo do nível de água. O nível de água será comprimido para uma profundidade abaixo do nível livre de água aproximadamente igual a 6 vezes a altura média da zona capilar entretanto. Não há nenhum esclarecimento sobre a origem desta relação de 1 para 6 entre as espessuras de produto no poço e a altura média da zona capilar.

O trabalho de Van Dam é o primeiro a sustentar a hipótese de que o abaixamento da franja capilar somente ocorre pelo peso da coluna de óleo. Para o autor, o abaixamento da franja capilar ocorreria apenas nos casos em que o volume de óleo infiltrado no meio poroso fosse grande.

Zilliox e Muntzer, 1975

Zilliox e Muntzer (1975), em seu artigo sobre contaminações subterrâneas, apresentam o modelo teórico mostrado na Figura 2.7. A partir deste modelo é desenvolvida a equação (2.4).

Os autores realizaram um experimento qualitativo para testar a influência da variação do nível de água mas não foi testada a equação proposta com os dados produzidos. Os autores afirmam que, em situações práticas, como não se dispõe de dados sobre a estrutura do solo nas imediações do nível de água e não se conhece a natureza do movimento vertical dos fluidos, se torna difícil avaliar o valor da diferença entre as espessuras ou mesmo da espessura real. Ressaltam ainda que as condições em outras situações que não a do experimento podem variar amplamente inclusive com descontinuidade do fluxo de óleo para o poço no caso de permeabilidade muito baixa, já que a ascensão de água ao redor do poço pode causar uma interrupção na camada de óleo.

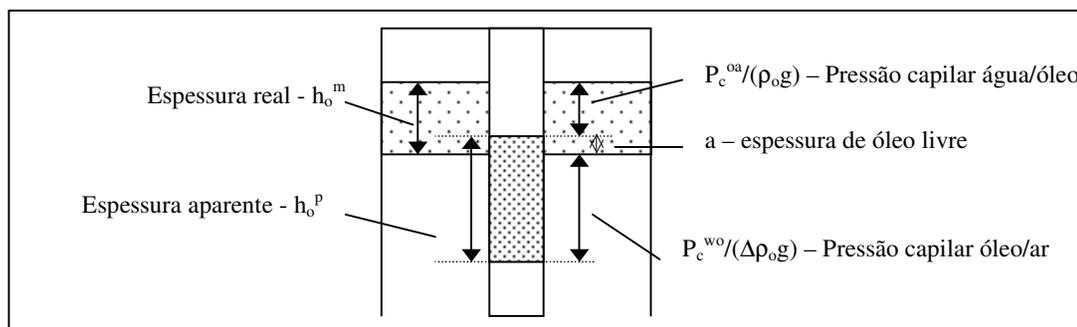


Figura 2.7. Perfil esquemático de contaminação e poço de monitoramento segundo Zilliox e Muntzer (1975)

$$\Delta h = h_o^p - h_o^m = \left(\frac{P_c^{wo}}{(\rho_a - \rho_o) \cdot g} + a \right) - \left(\frac{P_c^{oa}}{\rho_o \cdot g} + a \right) = \frac{P_c^{wo}}{(\rho_a - \rho_o) \cdot g} - \frac{P_c^{oa}}{\rho_o \cdot g} \quad (2.4)$$

Em que:

- h_o^m : espessura real;
- h_o^p : espessura aparente;
- P_c^{wo} : pressão capilar água óleo;
- P_c^{oa} : pressão capilar óleo ar;
- ρ_o : densidade do óleo;
- ρ_a : densidade da água;
- g : aceleração da gravidade;
- Δh : diferença entre as espessuras de óleo no poço e no meio;
- a : espessura de óleo livre.

CONCAWE, 1979

Este trabalho também considera que o óleo flutua acima da franja capilar e, à medida em que se acumula nesta região, exerce uma pressão hidrostática que pressiona e rebaixa a superfície livre de água. As forças gravitacionais agem no sentido de restaurar o nível de água formando assim a chamada panqueca de óleo que é forçada a migrar lateralmente. A denominação do modelo de panqueca de óleo passou a ser usada em vários trabalhos subsequentes. A definição de panqueca de óleo aparece no cálculo da superfície máxima de espalhamento em que a espessura real é chamada de F e tomada como uma espessura constante (F tem unidade de $l/\text{área}$) definida em função do tipo de solo.

A relação proposta pelos autores pode ser vista na equação (2.5). A hipótese básica é que a espessura de óleo livre “ a ” é pequena. Desta forma é possível dividir $(h_o^m - a)$ por $(h_o^p - a)$ porque seu valor não será muito diferente da divisão entre h_o^p por h_o^m .

$$\frac{h_o^m}{h_o^p} \approx \frac{h_o^m - a}{h_o^p - a} = \frac{Pc^{wo}}{Pc^{oa}} \cdot \frac{(\rho_o - \rho_a)g}{(\rho_w - \rho_o)g} \approx 4 \cdot \frac{Pc^{wo}}{Pc^{oa}} \quad (2.5)$$

Para chegar ao valor 4 da equação o autor se baseou em Van Dam (1967) ao considerar que como as pressões capilares óleo/ar e óleo/água geralmente apresentam valores muito próximos, a relação entre as duas espessuras seria portanto igual a 4 se as densidades dos fluidos fossem iguais a 0,8 para o óleo (ρ_o), 1 para a água (ρ_w) e 0 para o ar (ρ_a).

Balletero (1994) ressalta que esta equação tem sido usada em campo por alguns autores que têm alterado as densidades dos fluidos e conseqüentemente têm usado valores diferentes de 4 com algum sucesso.

O trabalho de Concawe (1979) é mencionado e afirma-se que os dados de campo não confirmam os métodos de determinação da espessura capilar a partir de espessuras de produto no poço, propostos por aqueles autores. A justificativa de Shepherd (1983) para esta afirmativa é que o conhecimento da altura capilar no meio, pressuposto básico da relação de Concawe (1979), só é possível após um bom conhecimento das características do solo. Para o autor a espessura de produto no poço é uma medida da mobilidade do produto, ou da posição do poço de monitoramento na pluma de fase livre e não necessariamente é indicativo do tipo de solo ou da espessura da zona capilar como foi proposto por Concawe (1979) no desenvolvimento de sua relação.

Schiegg, 1984

O artigo de Schiegg (1984) trata especificamente da estimativa da espessura média de produto no meio tendo como base a espessura de produto no poço e no potencial de óleo. O potencial é a carga de pressão somada com a carga de posição em um meio poroso. O desenvolvimento de sua equação para relacionar as espessuras real e aparente segue a mesma base que a equação (2.4) proposta por Zilliox e Muntzer (1975). Considera que a espessura de produto no meio é igual à espessura de produto no poço somada à pressão capilar média entre ar e óleo subtraída da pressão capilar média entre óleo e água. Assim, as considerações levantadas para a equação de Zilliox e Muntzer (1975) são válidas também para esta equação de Schiegg. Entretanto, o autor faz considerações adicionais para chegar a uma relação com maior aplicabilidade.

A primeira consideração de Schiegg é que para o meio poroso é possível obter as curvas de pressão saturação para óleo/água e para óleo/ar partindo da curva de pressão saturação água/ar que é facilmente obtida em laboratório. Para tal, o autor sugere o uso dos

fatores de escala mostrados nas equações (2.6) e (2.7) que foram obtidos pela razão entre as pressões capilares baseadas na equação da capilaridade de Laplace. Os valores de 0,6 e 2,5 são usados como os fatores de escala respectivamente para curva de pressão saturação ar/óleo e óleo/água baseado em um trabalho anterior por ele realizado. Outra consideração para estabelecimento da equação é a situação de embebição do óleo em relação ao ar e de drenagem do óleo em relação á água. A equação proposta é mostrada em (2.8). Considerando ainda que a altura capilar média de drenagem é igual à metade da altura capilar média de embebição e chamando a altura capilar ar/água de altura capilar virgem, a equação fica com a forma mostrada em (2.9). A equação sem as substituições dos valores propostos pelo autor fica com a forma mostrada em (2.10)

$$\Omega_o^a = \frac{\sigma_o \cdot \cos \alpha_o^a}{\sigma_{wo} \cdot \cos \alpha_w^a} \cdot \frac{\rho_w}{\rho_o} \quad (2.6)$$

$$\Omega_w^o = \frac{\sigma_w^o \cdot \cos \alpha_w^o}{\sigma_o \cdot \cos \alpha_w^a} \cdot \frac{\rho_w}{\rho_w - \rho_o} \quad (2.7)$$

$$\overline{h_o^m} = h_o^p + 0,6 h_{c \text{ EM}}^{aw} - 2,5 h_{c \text{ DR}}^{aw} \quad (2.8)$$

$$\overline{h_o^m} = h_o^p - 2 \cdot h_{c \text{ virg DR}} \quad (2.9)$$

$$\overline{h_o^m} = h_o^p + 2 \cdot h_{c \text{ virg DR}} (0,5 \Omega_o^a - \Omega_w^o) \quad (2.10)$$

Em que:

Ω_o^a : Potencial de óleo ar no solo em questão;

Ω_w^o : Potencial de água óleo no solo em questão;

α_o^a : ângulo de contato entre óleo e ar;

α_w^o : ângulo de contato entre água e óleo;

α_w^a : ângulo de contato entre água e ar.

$h_{c \text{ EM}}^{aw}$: altura capilar média entre água e ar em condição de embebição;

$h_{c \text{ DR}}^{aw}$: altura capilar média entre água e ar em condição de drenagem;

h_o^m : altura média da camada de óleo no meio poroso;

$h_{c \text{ virg DR}}$: altura capilar virgem em condição de drenagem.

A altura capilar virgem foi um conceito desenvolvido pelo autor partindo do princípio que uma curva de saturação implica uma visão macroscópica da interface no meio poroso. Entretanto, é baseada totalmente nos meniscos e suas conexões no meio poroso microscópico. Apenas uma fina camada de óleo (microscópica) é capaz de alterar completamente a tensão interfacial e o ângulo de contato. Assim, o menisco que era único entre água/ar antes da contaminação, passa a ser duplo entre ar/óleo e entre óleo/água. O menisco poluído é a substituição do menisco duplo por um menisco único e a pressão capilar poluída fica dada

pela soma das pressões capilares dos dois meniscos ar/óleo e óleo/água. Esta consideração é a primeira a ser feita na literatura abandonando a idéia que o óleo flutua acima da franja capilar alterando sua altura apenas pela componente peso. Implicitamente, em sua definição da altura capilar poluída está a consideração da alteração das forças interfaciais devido à introdução do terceiro fluido, o óleo. A altura capilar virgem seria a altura da água no meio poroso antes da contaminação.

Abdul et al, 1989

A proposta dos autores é de questionar o uso dos poços de monitoramento para o estabelecimento da relação entre as alturas de produto no meio e no poço. A importância do uso dos poços de monitoramento no delineamento da extensão das contaminações é reconhecida, mas advertem que os poços não fornecem toda a informação necessária. Como exemplo citam os volumes residuais de produto em solos que apresentam volumes pequenos de produto e que não ultrapassam a saturação residual, nestes casos o produto não aparece no poço.

Quando o óleo atinge saturação suficiente para entrar na região da franja capilar água/ar (saturação de 100% de água mantida com força capilar menor que zero), se acumula formando uma camada de produto livre. Nos esquemas dos autores fica claro que o óleo entra na franja capilar água/ar mas não é esclarecido se esta entrada se deve ao peso da coluna de óleo ou à alteração da tensão interfacial. A aproximação teórica que foi testada em experimentos pode ser vista na equação (2.11) em que R é a taxa entre as espessuras de produto no meio e no poço.

$$R = (h_p + h_l) / (h_{co} + h_l) \quad (2.11)$$

Em que:

R: taxa entre as espessuras de produto no meio e no poço;

h_p : espessura desde a base da contaminação no meio até a interface óleo/água no poço;

h_l : espessura de óleo livre no meio poroso (variável chamada de “a” nos trabalhos anteriores);

h_{co} : espessura da franja capilar óleo/ar.

Foi conduzido um experimento para testar o modelo conceitual usando uma coluna de acrílico com pouco mais de 1 metro de comprimento e 10cm de diâmetro, preenchida com areia e contaminada com óleo diesel. A coluna apresentava um poço de monitoramento e 6 tensiômetros para verificar a pressão dos fluidos. Os autores apresentam resultados traçando

duas retas uma de pressão da água e outra de pressão do óleo com base em suas leituras nos tensiômetros.

Usando a equação da pressão capilar (2.1) e tomando os valores de pressão capilar obtidos em ensaios de funil para óleo/ar e água/ar em laboratório foi calculado o raio efetivo do meio poroso considerando que os ângulos de contato são iguais a zero. Com o raio efetivo do meio e a tensão interfacial entre óleo água encontra-se a pressão capilar óleo água igual a 6cm. De acordo com o método proposto pelos autores, a base do óleo no meio poroso deveria estar na elevação em que a diferença de pressão entre as linhas de pressão do óleo e da água fosse igual a 6cm. A posição observada da interface óleo água no experimento da coluna corresponde ao valor de 9cm. Baseado nestes cálculos a espessura de óleo livre na areia é de 37cm comparado com o observado igual a 7cm.

Os resultados da teoria se ajustaram de forma razoável aos resultados do experimento. Por outro lado foi concluído que a definição da altura da interface óleo/água no meio poroso é fundamental para relacionar as alturas de produto no meio e no poço de monitoramento e a estimativa deste valor que foi baseada no cálculo das pressões capilares não forneceu bons resultados mesmo nas condições altamente controladas do laboratório em que foram realizados os experimentos.

Os resultados obtidos no experimento com a coluna acrílica, além de terem sido provenientes da leitura de tensiômetros foram também testados através de contraste visual. O contraste visual forneceu resultados muito próximos dos valores dos tensiômetros.

HALL ET AL, 1984

Hall et al (1984) realizaram experimentos em colunas de areia para verificar a relação entre as alturas de produto no meio e no poço. Os experimentos foram conduzidos em caixas de areia. Foram usados três tipos de areias diferentes adicionadas de três tipos diferentes de hidrocarbonetos em condições estáticas. A equação proposta (2.12) é baseada na aplicação de um fator de correção ao valor da espessura aparente para se encontrar a espessura real. O fator de correção usado sofre maior influencia do tamanho dos poros do meio, do que de outros fatores e por esse motivo é chamado de fator da formação (formation factor). Este termo, entretanto, não tem nenhuma relação com o fator de formação usado na literatura da área de exploração de petróleo. O fator de formação é dependente da tensão superficial do hidrocarboneto mas não é dependente da espessura de produto. A espessura aparente precisa ser considerada apenas para a definição do limite mínimo para que a equação possa ser

aplicada. Estes valores podem ser vistos na Tabela 2.1 a equação (2.12). Para valores menores, os autores sugerem a equação proposta por Blake e Hall (1984).

$$h_o^p - F = h_o^m \quad (2.12)$$

Em que:

F – fator de formação.

Tabela 2.1. Valores aproximados do fator de formação

Classificação	Altura mínima de HC	Fator de formação
Areia grossa	8cm	5cm
Areia média	15cm	7,5cm
Areia fina	23cm	12,5cm

Os experimentos foram desenhados para testar a influência da densidade do fluido, da porosidade do meio e do tamanho dos grãos. A variação da densidade e das diferenças de espessura não é linear e sofre modificações de acordo com a espessura aparente. A porosidade foi testada mudando a compactação da areia. O efeito do tamanho dos grãos foi o fator que apresentou maior influência nas relações entre as espessuras nos experimentos.

Blake e Hall, 1984

A equação é sugerida na tentativa de solucionar alguns problemas observados em poços de monitoramento como: o aumento do erro de medida da espessura real baseada na espessura aparente quanto menor for a espessura aparente; aumento das medidas de espessura aparente em condições de rápidas diminuições do nível freático e longo período de estabilização para poços recentemente instalados.

O modelo conceitual proposto pelos autores vale-se do mesmo conceito usado nas formulações de Van Dam (1967), Zilliox e Muntzer (1975) e Concawe (1979), que não consideram que a presença do óleo em contato com a água nos poros altera a tensão interfacial. O modelo conceitual usado por Blake e Hall (1984) pode ser visto na Figura 2.8

As equações (2.13) e (2.14) foram propostas pelos autores para relacionar as espessuras real e aparente e são provenientes de um balanço de massa na interface óleo/água do poço são consideradas duas forças na mesma direção e em sentido oposto que se equilibram.

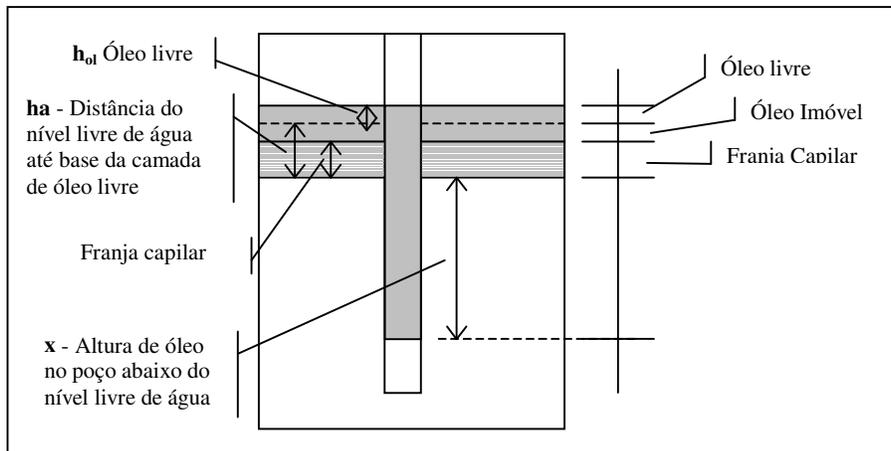


Figura 2.8 – Modelo conceitual usado por Blake e Hall, 1984

Quanto maior a franja capilar maior será a altura de óleo do ponto de entrada do óleo no poço até a interface original ar/água no poço sendo que uma vez estabelecida a altura de óleo da interface óleo/ar até a base de óleo livre ela se manterá constante mesmo com o aumento da altura de óleo na formação. Isto ocorre, segundo os autores, porque todo o aumento de óleo na formação será transferido tanto para a formação quanto para o poço. Os parâmetros necessários para determinação da relação são os pesos específicos da água e do óleo, a espessura aparente e uma estimativa da altura do nível de água original até a base de produto livre (h_a). Na maioria das vezes a diferença entre h_a e a altura da franja capilar é desprezível podendo ser aproximado pela altura da franja capilar h_c .

$$x = h_a \left(\frac{\gamma_g}{\gamma_a - \gamma_g} \right) \quad (2.13)$$

$$h_{ol}^m = h_o^p - (x + h_a) \quad (2.14)$$

Em que:

x – profundidade da interface gasolina água no poço abaixo do nível livre de água;

h_a – distância do nível livre de água até a base do óleo livre;

γ_a – peso específico da água;

γ_g - peso específico da gasolina;

h_{ol}^m – altura de óleo livre no meio;

h_o^p – altura de óleo no poço.

Ballestero et al, 1994

Ballestero et al (1994) analisam o uso da correlação entre espessuras real e aparente especificamente para gasolina. Em seu trabalho é apresentado um tratamento teórico da relação entre as espessuras e também os resultados de um experimento conduzido em duas

dimensões. No tratamento teórico é considerado que a relação de produto no aquífero e no poço, se for colocada em forma de gráfico apresenta três zonas distintas que podem ser vistas na Figura 2.9. Esta teoria se baseou nos trabalhos de Blake e Hall (1984) e de Hall et al (1984) que apresentaram gráficos com a forma mostrada.

As hipóteses de Blake e Hall (1984) foram usadas para que Ballestero et al (1994) pudessem definir a pressão de entrada da água no solo como os limites entre as zonas. A região C é determinada pela relação de 1:1 de aumento de produto no meio para o aumento de produto no poço, como proposto por Hall et al (1984) e a correção pelo fator de formação, F. Blake e Hall, (1984) sugerem uma equação, que segundo Ballestero et al (1994) é aplicável à zona “A”. Nesta região o peso da coluna unitária de gasolina é menor que a pressão de entrada mínima do sistema solo/água. A água capilar não é mobilizada e o produto migra lateralmente acima do topo da franja capilar. A zona “B” se caracteriza pela mobilização da água capilar em função da espessura crescente de produto no meio. A forma da curva que caracteriza a relação entre produto no meio e no poço, nesta região é função da distribuição do tamanho dos poros do solo e da altura de produto no poço. O equacionamento desta região seria muito complexo, segundo os autores.

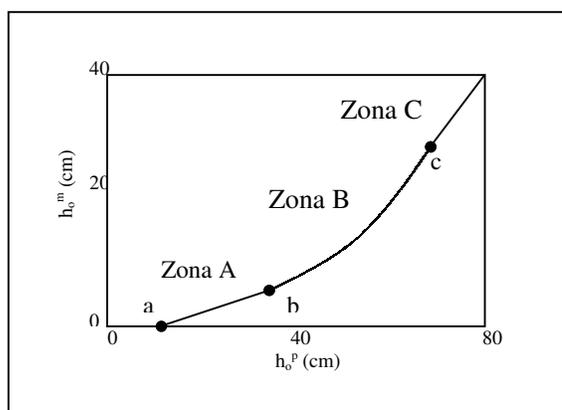


Figura 2.9 - Curva teórica da espessura aparente h_o^p em relação à espessura real h_o^m (de acordo com Blake e Hall, 1984)

$$x = t - (h_a + t_g) \quad (2.15)$$

$$t_g = t \cdot (1 - S_g) - h_a \quad (2.16)$$

Em que:

t : espessura de produto no poço de monitoramento;

h_a : distância do nível do aquífero livre até a base da contaminação;

t_g : espessura de produto livre (e móvel) no solo;

S_g : densidade relativa dos fluidos (γ_g/γ_a).

O modelo conceitual usado pode ser visto na Figura 2.10, e a equação para relacionar as espessuras é mostrada em (2.15) e (2.16).

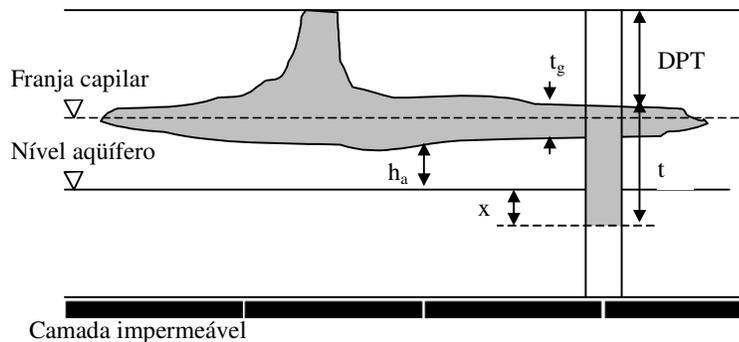


Figura 2.10 – Modelo conceitual proposto por Ballesteros et al, (1994) para uma contaminação com LNAPL no entorno de um poço de monitoramento

No experimento realizado pelos autores foi assumido que todos os resultados se encaixam na Zona “A”. Os autores fazem uma comparação das teorias sugeridas por CONCAWE (1979), Hall et al (1984), Schiegg (1984), Blake e Hall (1984), Farr et al (1990) usando seus resultados experimentais. As equações que melhor se ajustaram foram a de Blake e Hall (1984) e a dos próprios autores. Entretanto o valor do erro percentual do ajuste foi grande para todas as equações: da ordem de até de 1000% para as outras equações, 4 a 80% para Blake Hall e de 4 a 50% dos próprios autores.

Lenhard e Parker, 1990

Lenhard e Parker (1990) criaram um programa chamado OILEQUIL que relaciona a espessura de produto no poço com a saturação de produto e de água em uma coluna vertical de meio poroso. A espessura real neste trabalho é na realidade o volume específico, ou seja, volume de óleo por área de terreno, o que dimensionalmente equivale à espessura real. Ao longo do perfil vertical a saturação de óleo varia em função da variação da saturação de água e de ar. Assim a integração das curvas de pressão saturação ao longo da vertical fornece um valor bem mais realista do que simplesmente considerar uma espessura real uniforme que multiplicada pela área da contaminação daria o volume de produto no meio.

Os autores reconhecem que as propriedades do solo são fundamentais na distribuição dos fluidos no meio poroso. Assim, usam as equações de Brooks-Corey (1966) e Van Genuchten (1980) para definir esta distribuição de saturações. Como estas equações foram

criadas para representar o perfil vertical de saturação de água no meio poroso, os autores usam fatores de escalonamento para transferir estas equações para saturação de óleo-água e de óleo-ar. Estes fatores de escalonamento foram criados por Parker et al (1987) e Lenhard e Parker (1987). Definidas as curvas de pressão saturação para o meio e conhecidas as alturas das interfaces óleo-água e óleo-ar no poço de monitoramento é feita a integração das curvas ao longo do perfil vertical.

Os autores apresentam também uma expressão para a altura de produto no aquífero dada pela equação (2.17), mas ressaltam que esta relação não pode fornecer nenhuma inferência sobre o volume de produto no aquífero.

$$D_o = \frac{\rho_{ro} \cdot \beta_{ao} \cdot H_o}{\beta_{ao} \cdot \rho_{ro} - \beta_{ow}(1 - \rho_{ro})} \quad (2.17)$$

Em que:

- D_o – espessura de produto no solo;
- ρ_{ro} – relação entre as densidades do óleo e da água;
- β_{ow} , β_{ao} - fatores de escala óleo/água e ar/óleo (função das tensões interfaciais);
- H_o – Espessura de produto no poço de monitoramento.

O método de Lenhard e Parker (1990), apesar de ter sido proposto com a hipótese de solo homogêneo, pode ser adaptado para o caso de solos estratificados e incorporar a histerese de forma simplificada. O método não é capaz de modelar corretamente condições de fluxo altamente transiente ou rápidas flutuações do nível de água do aquífero.

Para os autores o principal ponto negativo do modelo da panqueca de óleo é o fato de desconsiderar a importância da distribuição do tamanho dos poros na distribuição vertical dos fluidos no meio poroso, o que fatalmente, segundo Lenhard e Parker (1990), leva a resultados ruins. O modelo da panqueca de óleo apresenta ainda outra falha, ao desconsiderar que a água na região não saturada não está distribuída uniformemente, mas decrescendo sua saturação na medida que se afasta do nível do freático. Em casos de solos muito homogêneos em termos de tamanho de poros, o modelo da panqueca pode fornecer resultados mais coerentes mas não para solos com distribuição heterogênea.

Farr et al, 1990

Farr et al (1990) desenvolveram um método analítico para estimar o volume de LNAPL móvel (volume por unidade de área) no meio poroso a partir da espessura de produto no poço. O método se baseia no equilíbrio estático dos fluidos em um meio poroso homogêneo e utiliza a integração dos modelos de saturação de fluidos na zona vadosa tanto de

Van Genuchten quanto de Brooks-Corey. Basicamente as hipóteses, o método e os resultados são muito semelhantes aos de Lenhard e Parker (1990).

As equações (2.18) e (2.19) são usadas pelos autores no início do desenvolvimento de seu método. Integrando as funções é calculado o volume de óleo por unidade de área (V_o) até o ponto em que a saturação de óleo é zero. São usadas as equações de Brooks Corey (1966) e Van Genuchten (1980) para relacionar as pressões com as saturações. A aproximação de Lenhard e Parker (1987), que se basearam em Leverett (1941) para estender relações de duas fases para sistemas com três fases, também é usada no modelo proposto. As hipóteses desta extrapolação são: 1) a saturação total de líquido é função da pressão capilar ar/óleo e, independente das saturações individuais de água e óleo e 2) a saturação de água é função da pressão capilar óleo/água. Outra hipótese usada pelos autores é que a saturação residual do meio poroso é independente das propriedades do fluido sendo uma característica do meio. Após a integração a relação para meios porosos uniformes fica simplificada como mostrada nas equações (2.20) e (2.21).

$$D_a^{ao} = D_w^{ao} - \frac{P_d^{ao}}{\rho_o \cdot g} \quad (2.18)$$

$$D_a^{ow} = D_w^{ow} - \frac{P_d^{ow}}{(\rho_a - \rho_o) \cdot g} \quad (2.19)$$

$$V_o \approx \phi(1 - S_r) D_f \left(\frac{T}{D_f} - 1 \right) \quad (2.20)$$

$$D_f = \frac{P_d^{ow}}{\Delta\rho \cdot g} - \frac{P_d^{ao}}{\rho_o \cdot g} \quad (2.21)$$

Em que:

- D_a^{ao} : distância do topo do solo ao nível do patamar ar/óleo no solo;
- D_w^{ao} : distância do topo do solo à interface ar/óleo no poço de monitoramento;
- D_a^{ow} : distância do topo do solo ao nível do patamar óleo/água no solo;
- D_w^{ow} : distância do topo do solo à interface óleo/água no poço de monitoramento;
- P_d^{ao} : Pressão de mobilização (ou pressão capilar) ar/óleo;
- P_d^{ow} : Pressão de mobilização (ou pressão capilar) óleo/água;
- V_o : volume de produto por unidade de área;
- ϕ : porosidade do solo;
- S_r : saturação residual de água;
- D_f : função hidrostática da pressão de mobilização dos fluidos;
- $\Delta\rho$: diferença de densidade entre óleo e água.

Os autores fazem uma simulação usando dados para vários solos e curvas de pressão saturação para o óleo Soltrol que foram extrapoladas para gasolina pela metodologia de Lenhard e Parker (1987).

Vogler et al, 2001

Os autores criam um modelo computacional para calcular o volume de produto no solo partindo das alturas de produto no poço de monitoramento. Trabalham com um simulador de reservatórios chamado Eclipse 100 que é baseado em um método com diferenças finitas. Para simular o poço foram consideradas duas células contíguas, uma para o meio e outra para o poço, formadas por elementos empilhados. O modelo se baseia em uma hipótese diferente. Para os autores podem ocorrer interfaces água/óleo, água/ar e óleo/ar abandonando modelos anteriores que consideram a ocorrência de apenas dois pares de interfaces em cada zona do perfil vertical contaminado com óleo. No equacionamento do modelo os autores incorporam histerese para modelar o efeito da distribuição irregular dos poros e o aprisionamento dos fluidos em função da variação no nível.

É conduzido um experimento com coluna em acrílico com 80cm de altura e 15cm de largura. Um poço de monitoramento foi acoplado à lateral da coluna usando uma malha de aço. A coluna é preenchida com areia (areia média com diâmetro de 0,2mm), posteriormente é enchida lentamente com água pela base. Antes da contaminação a coluna é drenada. Depois da contaminação o nível de água é variado e as alturas de produto no meio e no poço são medidas ao longo de todo o experimento. As variações produzidas nos níveis dos fluidos pela alteração da altura de água no experimento somente fica adequadamente representada na simulação quando é considerada a histerese. Os autores também conduzem um estudo de caso em um aeroporto com contaminação subterrânea. Foram perfurados vários poços que foram monitorados por mais de 1900 dias. As simulações apresentaram bom ajuste aos dados coletados quando foi considerada histerese.

A seguir é mostrada uma tabela com um quadro resumo com as relações matemáticas propostas pelos autores citados nesta revisão bibliográfica.

Tabela 2.2. Quadro resumo das relações entre espessuras real e aparente.

Autor	Ano	Equação
Van Dam	1967	$P_c = \Delta\rho \cdot g \cdot h_c = \frac{4 \cdot \sigma \cdot \cos\theta}{D}$
Zilliox e Muntzer	1975	$h_o^m = h_o^p + \frac{P_c^{oa}}{\rho_o \cdot g} - \frac{P_c^{wo}}{(\rho_a - \rho_o) \cdot g}$
CONCAWE	1979	$\frac{H}{h} \approx \frac{H-a}{h-a} = \frac{P_c^{wo}}{P_c^{oa}} \cdot \frac{(\rho_o - \rho_a)g}{(\rho_w - \rho_o)g} \approx 4 \cdot \frac{P_c^{wo}}{P_c^{oa}}$
Schiegg	1984	$\bar{H} = H_T + 0,6h_c^{aw} - 2,5h_c^{aw} \frac{EM}{DR}$
Abdul et al	1989	$R = (h_p + h_l)/(h_{co} + h_l) \quad R \text{ não é fixo}$
Hall et al	1984	$h_o^p - F = h_o^m$
Blake e Hall	1984	$h_{ol}^m = h_o^p - (x + h_a) \quad x = h_a \left(\frac{\gamma_g}{\gamma_a - \gamma_g} \right)$
Ballesteros et al	1994	$t_g = t \cdot (1 - S_g) - h_a$
Lenhard e Parker	1990	Integração das curvas de pressão saturação VG e BC para obtenção do volume de produto por unidade de área $D_o = \frac{\rho_{ro} \cdot \beta_{ao} \cdot H_o}{\beta_{ao} \cdot \rho_{ro} - \beta_{ow} (1 - \rho_{ro})}$
Farr et al	1990	Integração das curvas de pressão saturação VG e BC para obtenção do volume de produto por unidade de área $V_o \approx \phi(1 - S_r) D_f \left(\frac{T}{D_f} - 1 \right) \quad D_f = \frac{P_d^{ow}}{\Delta\rho \cdot g} - \frac{P_d^{ao}}{\rho_o \cdot g}$
Vogler et al	2001	Modelo computacional baseado em diferenças finitas que incorpora histerese devida a aprisionamento de fluidos e a heterogeneidade da distribuição dos poros. Simula situação dinâmicas

2.5.2 Conclusões

Como pode ser visto ao longo da apresentação dos trabalhos que tratam da questão espessuras de produto no meio e no poço houve uma grande evolução no entendimento dos fenômenos que agem no sentido de produzir a diferença entre espessuras, mas ainda não existe uma teoria única que seja capaz de explicar todos os acontecimentos. Evoluiu-se desde o modelo da panqueca de óleo até estimadores computacionais que consideram situação transiente mas ainda não foi encontrada uma teoria simples e universal que possa ser usada em várias situações e não apenas nas situações analisadas pelos autores.

A questão da influência de outros solventes e a diferença que estes solventes causam na altura de produto no poço de monitoramento foi tratada apenas em trabalhos como o de Pereira (2000) e Ferreira (2003). O objetivo destes trabalhos, entretanto, não foi de pesquisar a relação matemática entre as espessuras real e aparente. Há ainda vários aspectos a serem esclarecidos para se postular uma relação entre as duas alturas e a influência de misturas de solventes aos hidrocarbonetos originais.

3 Tensão interfacial e a influência da transferência de massa no sistema gasolina-água-etanol

3.1 Introdução e objetivos

Motivado pelo estudo dos fenômenos físico-químicos que envolvem a gasolina em fase livre em contaminações subterrâneas iniciou-se um estudo da variação da tensão interfacial com o teor de etanol na gasolina em contato com a água. Durante as medidas de tensão interfacial neste sistema foi descoberto um comportamento instável das fases que pode estar relacionado a vários fenômenos mas que se assemelha bastante a sistemas que apresentam efeito Marangoni. Este efeito produz instabilidades na interface dos sistemas e pode aumentar muito a transferência de massa entre as fases.

Este comportamento foi percebido em função do tipo de aparato experimental usado nas medições da tensão interfacial, que se vale do princípio da gota suspensa e filma a gota para a análise da imagem. Foi possível verificar nas imagens a existência de padrões de circulação nas fases e na interface que se assemelham aos padrões de circulação relacionados ao efeito Marangoni. A importância deste comportamento demonstrou a necessidade de uma investigação mais aprofundada da tensão interfacial do sistema e sua relação com a transferência de massa.

Foram testadas situações variadas com relação ao equilíbrio do sistema gasolina-água-etanol para melhor compreensão da transferência de massa. Isto se deve ao fato de alguns componentes da gasolina apresentarem solubilidade na gasolina e assim além da transferência de massa do etanol, há ainda a transferência de outras espécies em menor proporção. Assim foram testados sistemas completamente equilibrados, parcialmente equilibrados e não equilibrados.

Como os padrões de circulação na superfície da gota e os pulsos foram observados em sistemas sem etanol (apenas gasolina e água) resolveu-se estudar um sistema semelhante ao sistema gasolina-água-etanol mas mais simples. Optou-se pelo sistema octano-água-etanol já que o octano é um dos hidrocarbonetos presentes em maior volume na gasolina. Comparando os resultados dos dois sistemas foi possível compreender melhor os fenômenos do sistema de interesse.

Também foi verificado nos experimentos um fenômeno de molhabilidade preferencial da agulha pela água de forma que a gota de água que era formada na ponta da agulha para medição da tensão interfacial subia pela agulha impedindo sua correta medição. Para

contornar este problema foi necessário usar procedimento de alteração da molhabilidade da agulha. Por este motivo os resultados são apresentados para a molhabilidade normal da agulha e depois para a molhabilidade alterada.

A transferência de massa é importante porque promove a alteração da tensão interfacial. No caso de fase livre em campo o contato da fase livre com a franja capilar presente no meio poroso antes do derrame é alterado pela transferência de massa que vai mudando a concentração do etanol na água e no fluido contaminante.

Os objetivos deste capítulo são:

- Verificar o comportamento do sistema gasolina-água-etanol e sua relação com os efeitos de Marangoni;
- Medir a variação da tensão interfacial do sistema gasolina-água-etanol e verificar sua dependência com a concentração inicial de etanol na gasolina;
- Medir a tensão interfacial no sistema octano-água-etanol e comparar com os resultados do sistema gasolina-água-etanol;
- Verificar a variação da transferência de massa e sua influência na variação da tensão interfacial.

3.2 Metodologia

3.2.1 Método da gota suspensa

As medidas de tensão interfacial foram feitas através do método da gota suspensa (Adamson, 1990). Uma gota de água é produzida na ponta da agulha de uma microseringa submersa em uma cubeta de vidro transparente e cheia de gasolina. A maior gota possível de ser produzida sem que caia da agulha em situação de equilíbrio é fotografada e um programa computacional analisa a imagem e calcula a tensão interfacial do sistema, com base na solução da equação (3.1), conhecida como equação da capilaridade de Young-Laplace. Maiores detalhes sobre o desenvolvimento do equacionamento fogem ao escopo deste trabalho e podem ser encontrados em Adamson (1990).

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (3.1)$$

Em que:

σ : tensão interfacial;

ΔP : diferença de pressão através da interface;

R_1, R_2 : raios de curvatura da superfície de contato entre os fluidos.

O equipamento utilizado para as medidas foi o modelo VCA 2500, produzido pela AST Products (Massachusetts, EUA), composto de um dispositivo com motor para controle do volume de líquido dispensado pela microseringa e uma câmera fotográfica acoplada a um computador equipado com um programa de análise de imagens. Um esquema do equipamento pode ser visto na Figura 3.1. A microseringa usada tem a agulha com um ângulo de 90 da marca Hamilton Gastight#1710.

O equipamento mede as tensões interfaciais e superficiais dos fluidos. No caso da medida de tensão interfacial a gota de fluido é criada na ponta da microseringa que é parcialmente submersa no outro fluido dentro da cubeta. Para o caso da medida de tensão superficial a gota de fluido é criada na ponta da agulha diretamente no ar. O aparelho fotografa a gota e mede a tensão com base na foto e na densidade dos fluidos que devem ser fornecidas ao programa que gerencia o equipamento.

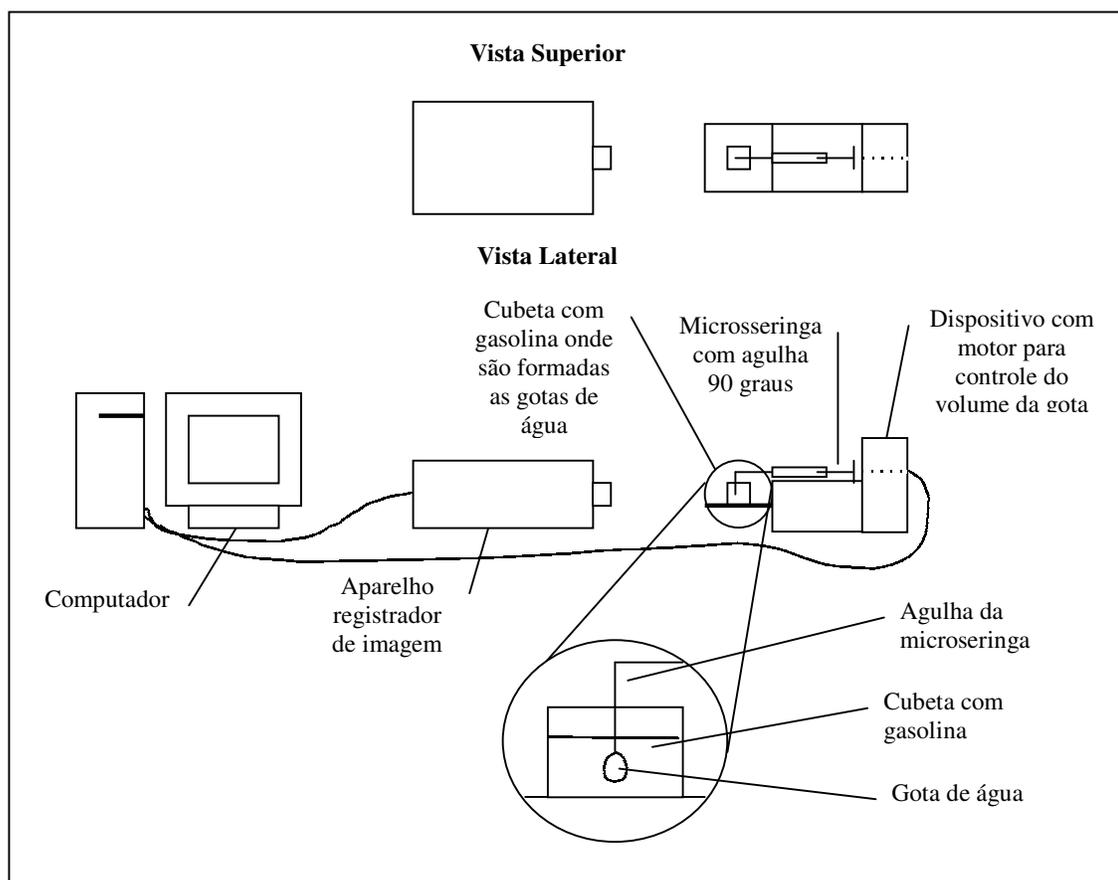


Figura 3.1. VCA – aparelho usado para medição da tensão interfacial

3.2.2 Procedimentos experimentais

3.2.2.1 Preparação das soluções

A gasolina usada nestes experimentos foi fornecida pela API (American Petroleum Institute - EUA). Esta gasolina é específica para pesquisa e já foi fornecida pela API para vários experimentos diferentes (Oliveira, 1997 e Powers e Tamblin, 1995). Os dados de constituição desta gasolina podem ser vistos no Anexo 1. O etanol anidro usado nestes experimentos foi do tipo Pro Analysis do fabricante Merck.

Antes das medidas das tensões interfaciais foram preparadas gasolinas com várias concentrações de etanol. As soluções foram todas preparadas volumetricamente com o uso de pipetas de 5, 10 e 50ml. Foram preparadas soluções de gasolina e etanol nas concentrações 0; 1; 2,5; 5; 10 e 24% em volume de etanol. Os experimentos foram realizados com adição de corante à gasolina. O corante Oil Red O da Aldrich química foi adicionado à gasolina na concentração de 125mg/l.

Foram testados três tipos de sistemas:

- Completamente equilibrados: a gasolina, a água e o etanol são misturados e agitados. Após 24h as fases aquosa e oleosa são separadas e as medidas de tensão interfacial realizadas com a água e a gasolina resultantes da separação.
- Parcialmente equilibrados: água e gasolina são misturadas e separadas 24h depois. Na gasolina resultante da separação é adicionado o etanol e as medidas são feitas com esta gasolina e a água resultante da separação inicial.
- Não equilibrados: o etanol é misturado à gasolina e os ensaios são realizados com água destilada e gasolina com etanol

Todos os sistemas foram preparados em frascos de vidro com tampa e septo de teflon completamente preenchidos para minimizar evaporação. A concentração de etanol é calculada com base no volume de gasolina.

O sistema octano-água-etanol foi testado da mesma forma que o sistema gasolina-água-etanol. As soluções foram preparadas da mesma maneira que as soluções de gasolina também considerando sistemas não equilibrados, parcialmente equilibrados e não equilibrados. Estes sistemas foram testados nas seguintes concentrações 1; 1,25; 2; 5 e 10% em volume.

3.2.2.2 Medições

Após a preparação das soluções passou-se para a determinação da densidade dos fluidos. A densidade foi determinada usando balão volumétrico Pirex 20ml e balança de precisão. De posse dos dados de densidade dos fluidos, passou-se à medida da tensão interfacial. Estes dados devem ser fornecidos ao software que gerencia o equipamento que mede a tensão interfacial.

Nas medidas de tensão interfacial a cubeta foi preenchida com gasolina, a seringa preenchida com a água e as gotas de água foram produzidas dentro da cubeta. Depois de formada a gota, foram retiradas fotos em intervalos de tempo curtos e em cada foto foi calculada a tensão interfacial do sistema naquele instante. Desta forma, tem-se como resultado uma seqüência de valores de tensão interfacial em relação ao tempo.

Para calibragem do equipamento foi medida a tensão superficial da água e o valor encontrado foi 70,15 dinas/cm. Este valor medido para a água foi muito próximo dos valores citados na literatura (Lyford et al, 1998), demonstrando que para sistemas convencionais o aparato experimental fornece valores coerentes.

3.2.2.3 Alteração da molhabilidade da agulha

Para alterar a molhabilidade da agulha foi usado um procedimento descrito em Ioannidis (1993) que utilizou um banho de filme seco. O filme seco (ou dry film) é um polímero hidrofóbico a base de silicone (alcoxisilano parcialmente pré polimerizado) produzido pela General Electric, Waterford - Nova Iorque. A agulha da microseringa foi imersa em solução de filme seco diluído em hexano a 4%. Depois a agulha foi conectada a uma corrente de vapor de água para evitar entupimento e melhorar a aderência do filme seco. Finalmente a agulha foi levada para secar em estufa a 200°C.

3.3 Resultados e discussão

3.3.1 Molhabilidade normal da agulha

3.3.1.1 Tensão interfacial da gasolina pura e da gasolina com 24% de etanol

As primeiras medidas de tensão interfacial foram feitas para determinação da tensão interfacial entre gasolina e água. Foram testadas gasolina com corante oil red (Aldrich

Chemicals) e gasolina pura. As densidades medidas dos fluidos foram de $0,7566 \text{ g/cm}^3$ para a gasolina pura e $0,7562 \text{ g/cm}^3$ para a gasolina com corante. Todos estes experimentos foram realizados em sistemas não equilibrados.

Na primeira bateria de experimentos foram feitas 12 medidas com gasolina pura e outras 12 com gasolina com corante. A média dos valores obtidos foi de 18,82 din/cm para a gasolina pura e de 21,68 din/cm para a gasolina com corante. Entretanto, a variação dos valores medidos foi alta tendo como valores extremos 12,58 e 25,07 din/cm para a gasolina pura e 16,31 e 26,03 din/cm para a gasolina corada.

Uma segunda bateria de medidas foi realizada e os valores médios para 20 medições foram: $\sigma_{GP}=21,56$ no caso da gasolina pura; $\sigma_{GC} = 22,66$ din/cm para a gasolina com corante. Os resultados são mostrados na Tabela 3.1. Os resultados desta bateria de experimentos mostraram menor variação da tensão interfacial.

Como a variação dos resultados das medidas de tensão interfacial foi grande foi usado um outro método de medição para verificar se os resultados seriam similares. O método alternativo escolhido foi o da ascensão capilar em tubos (Padday, 1969), que consiste em submergir a ponta de um tubo capilar de vidro na água, medir sua altura para calcular o diâmetro do tubo capilar e, depois, inserir o mesmo tubo na água e gasolina e medir a altura. Com estes dois valores de altura capilar h_c , usando as equações (3.2) e (3.3) e considerando-se que o cosseno dos ângulos de contato são muito parecidos e, portanto podem ser anulados determina-se a tensão interfacial. Foram usados dois tubos e encontrados os valores de 21,46 din/cm para um tubo e de 23,28 din/cm para o outro. Apesar da discrepância dos valores ser bastante alta, o resultado mostra a ordem de grandeza da tensão interfacial entre a água e a gasolina com corante. O valor da gasolina com corante se aproxima razoavelmente do valor encontrado usando o tubo capilar.

$$P_c = P_c^m - P_c^{nm} \quad (3.2)$$

$$P_c = \rho \cdot g \cdot h_c = \frac{4 \cdot \sigma \cos \theta}{D} \quad (3.3)$$

Em que:

P_c : pressão capilar;

P_c^m : pressão capilar do fluido molhante;

P_c^{nm} : pressão capilar do fluido não molhante;

h_c : ascensão capilar.

Nestas medições foram verificados os primeiros sinais de um comportamento anômalo do sistema. O equipamento usado para medição da tensão interfacial produz gotas que ficam indefinidamente presas à extremidade da agulha já que seu peso é equilibrado pelo empuxo produzido pela sua imersão no líquido da cubeta. Além do longo tempo, os valores medidos de tensão interfacial apresentam variação muito pequena, já que sua precisão é muito alta. Nas medições com gasolina e água, a gota de água é instável, cai rapidamente (5 minutos em média) e a medida da tensão interfacial apresenta variações muito grandes. Estes indícios apontam para a ocorrência de fenômenos de interface que precisam ser melhor esclarecidos.

Além disto, após alguns instantes do início do experimento, a gota de água formada na ponta da agulha apresentou tendência de subir pela agulha, mostrando que alguma força estava presente no sistema além da gravidade. Um comportamento semelhante foi verificado por Ioannidis (1993) que o associou à molhabilidade da agulha. Outra possibilidade para explicar este comportamento é de algum tipo de impregnação de substâncias na agulha. Foi verificada também variação da tensão interfacial da gota ao longo do tempo em que fica suspensa na agulha.

Variações da tensão interfacial em sistemas têm sido documentadas na literatura para diversos sistemas similares em que estão presentes um líquido formado por hidrocarbonetos, água e um álcool (Haydon, 1957; Sawistowski, 1971; Javed et al, 1989). A queda da gota de água dentro da cubeta com gasolina, mesmo sem a presença de etanol, faz suspeitar da ocorrência de algum tipo de fenômeno de superfície ou algum efeito relacionado à molhabilidade da agulha.

Foram realizados experimentos com o sistema água-gasolina e etanol 24%. Entretanto, os pulsos neste sistema foram tão bruscos que não foi possível efetuar as medidas devido à deformação da gota. Houve muita oscilação dos valores e grande instabilidade da gota na cubeta certamente devido à presença de transferência de massa em função dos 24% de etanol. Desta forma optou-se por aprofundar o conhecimento do comportamento do sistema estudando a variação da tensão interfacial com concentrações de etanol mais baixas para permitir as medidas no equipamento.

Tabela 3.1 Resultados das medidas de tensão interfacial – bateria 2

Sistema Gasolina com Corante/ Água pura $\rho_{\text{gas p}} = 0,7566 \text{ g/cm}^3$ $\rho_{\text{água p}} = 1 \text{ g/cm}^3$	Volume gota	3,7	3,7	3,7	3,6
	$\sigma_{\text{gas p/água p}}$	23,512	21,960	22,972	25,109
		22,541	22,549	22,927	23,218
		22,594	22,741	21,725	22,747
		22,762	23,267	22,165	22,472
		23,044	21,370	22,808	22,106
	média	22,800	22,417	22,633	22,813
	Média total	22,66 din/cm^2			
	Desvio padrão	0,77			
	Sistema Gasolina Pura/ Água pura $\rho_{\text{gas c}} = 0,7562 \text{ g/cm}^3$ $\rho_{\text{água p}} = 1 \text{ g/cm}^3$	Volume gota	3,5	3,6	3,6
$\sigma_{\text{gas c/água p}}$		21,162	21,108	22,580	21,802
		21,279	20,999	22,236	21,956
		20,942	21,270	21,816	22,179
		20,787	21,052	22,642	21,809
		20,165	21,005	22,074	22,108
média		20,964	21,055	22,297	21,958
Média total		21,56 din/cm^2			
Desvio padrão		0,66			
ρ – densidade σ – tensão interfacial					

3.3.1.2 Tensão interfacial da gasolina com baixas concentrações de etanol

A gasolina foi testada em situação de pré-equilíbrio com água filtrada em miliporo. Os teores testados foram de 0; 1; 2,5; 5; 10% de etanol na gasolina. Os sistemas foram testados em condições de equilíbrio total, pré-equilíbrio entre gasolina e água e não equilíbrio. Foi usado um recurso do equipamento de medida que fotografa o sistema em intervalos determinados e calcula a tensão interfacial nestes intervalos. Os resultados obtidos estão na Tabela 3.2.

Pode-se verificar da Tabela 3.2 que o sistema equilibrado com água e gasolina pura apresenta variação da tensão interfacial ao longo do tempo. Esta variação não pôde ser explicada já que este comportamento seria esperado para sistemas em que houvesse transferência de massa. Nos sistemas equilibrados, como a tensão interfacial se encontra em equilíbrio, não deveria haver variação da tensão interfacial ao longo do tempo. Esta variação pode estar relacionada ao envelhecimento da interface ou à evaporação da gasolina da cubeta criando padrões de circulação dentro da massa de gasolina onde está a gota de água, deformando assim a interface. Fenômenos desta mesma natureza foram observados em trabalhos de Sawistowski (1971). Suspeita-se ainda de problemas com a limpeza da agulha, já que a gota de água continuou subindo pela agulha nestes experimentos.

Tabela 3.2 – Medidas da variação da tensão interfacial no sistema gasolina-água-etanol concentrações variadas (água e gasolina equilibradas)

Sistemas parcialmente equilibrados											
Sem Etanol				Etanol 1%		Etanol 5%		Etanol 5%		Etanol 10%	
t (s)	Ift (din/cm)	t (s)	Ift (din/cm)	t (s)	Ift (din/cm)	t (s)	Ift (din/cm)	sem	dados	sem	dados
0	22,56	0	22,74	0	21,13	0	19,98				
7,5	18,80	5	20,25	6	18,20	10	18,45				
15	16,9	10	18,05	12	17,43	20	15,88				
22,5	15,28	15	16,59	18	16,23	30	14,51				
30	13,55	20	16,05	24	15,20	40	13,36				
37,5	13,43	25	13,83	30	14,20	50	12,39				
45	12,65	30	13,04			60	11,44				
52	11,97										

t – tempo (s)
ift – tensão interfacial (din/cm)

Nestes experimentos foi verificado o fenômeno da gota pulsante. Após a formação da gota de água na cubeta uma força interna produz movimentos espontâneos da gota. Este tipo de fenômeno foi observado por Haydon (1957). Nos sistemas com 5 e 10% de etanol não foi possível formar gotas que se sustentassem na agulha tempo suficiente para medições das tensões interfaciais.

Não se esperava o mesmo fenômeno nos sistemas pré-equilibrados uma vez que se atribuía a diminuição da tensão interfacial à transferência de massa e nos sistemas equilibrados não deveria haver transferência de massa. Para se pesquisar a origem desta variação da tensão interfacial resolveu-se então testar um sistema com um componente mais simples que a gasolina. Optou-se por usar octano que é o hidrocarboneto presente em maior quantidade nas gasolinas.

3.3.1.3 Tensão interfacial do sistema octano água etanol

As mesmas condições em que foram realizados os testes com gasolina foram usadas para as medidas feitas com o sistema contendo octano. Foram testadas as situações de equilíbrio total, pré-equilíbrio e não equilíbrio.

Nos casos dos sistemas equilibrados e do sistema com octano puro, sem etanol não foi observada alteração na tensão interfacial ao longo do tempo. Para octano puro e água pura foi encontrado o valor da tensão interfacial igual a $43,884 \pm 0,7$ din/cm (média de 5 medidas) com densidade do octano igual a $0,6999$ g/cm³. Nos experimentos com etanol a 10%,

equilibrado, não houve variação da tensão interfacial ao longo do tempo e a tensão interfacial medida foi de $28,43 \pm 0,27$ din/cm (média de 8 medidas). Este sistema demonstrou que na ausência de transferência de massa não houve o fenômeno da gota pulsante. A presença do etanol no sistema a 10% fez baixar o valor da tensão interfacial em relação ao sistema com octano puro.

Nos sistemas não equilibrados com etanol foi verificado o fenômeno da gota pulsante mas os sistemas se mostraram mais estáveis que os sistemas com gasolina. Verificou-se que, após várias gotas de água pura terem sido dispensadas na mesma cubeta com octano e etanol, a transferência de massa fica muito lenta e a tensão interfacial inicial é diferente daquela medida com a primeira gota. Desta forma, os experimentos foram programados considerando no máximo as 4 primeiras gotas no sistema. Os resultados das leituras dos sistemas com etanol podem ser vistos nos gráficos das Figura 3.2, 3.3 e 3.4.

Os experimentos não equilibrados com etanol a 10% não puderam ser realizados porque a gota apresentou movimentos muito bruscos e caiu muito rapidamente (em média 5 segundos). Os movimentos muito bruscos deformam a gota, deixam a imagem fotográfica sem definição e dificultam o cálculo da tensão interfacial, o que pode ser confirmado com os valores das 3 leituras feitas neste sistema: a tensão interfacial inicia com valor próximo a 26 cai para valores próximos de 18 e volta a subir para valores próximos de 28 din/cm.

Os resultados dos experimentos com 5% de etanol não equilibrado podem ser vistos no gráfico da Figura 3.2. As repetições foram feitas dispensando quatro gotas de água na cubeta com o octano e etanol 5%. Assim é possível perceber que a primeira gota apresenta menores tensões interfaciais e queda rápida. As gotas seguintes têm uma tendência de apresentar curva com tensões maiores que a primeira e tendendo para curvas mais semelhantes entre si. O tempo em que a gota fica presa na agulha também aumenta na medida em que mais gotas são dispensadas na cubeta. As tensões interfaciais finais apresentam valores semelhantes.

O experimento com 2,5% de etanol no octano tem seus resultados mostrados na Figura 3.3, onde pode ser notado um comportamento semelhante ao comportamento do sistema 5% mas com tensões interfaciais diferentes. A primeira gota apresenta curva com menores tensões interfaciais e a segunda mostra uma tendência de aumento desta tensão. Nestes experimentos, entretanto, como a turbulência superficial gerada pela baixa concentração de etanol é menor, o experimento é mais estável e a gota demora mais tempo para cair. A primeira gota do experimento 2 apresenta uma tensão interfacial inicial bastante alta fazendo suspeitar de algum erro experimental. As tensões interfaciais finais também apresentam valores semelhantes.

Os experimentos com concentrações de etanol de 1% e 1,25% podem ser vistos na Figura 3.4. Como as concentrações foram baixas, o sistema demonstrou maior estabilidade e a gota permaneceu mais tempo presa na ponta da agulha. As tensões interfaciais iniciais foram maiores para a primeira gota do que para a segunda mas a tendência de diminuição da tensão interfacial ao longo do tempo foi semelhante aos sistemas anteriores embora as tensões interfaciais finais não tenderam para o mesmo valor.

O comportamento verificado nos experimentos é típico de sistemas em que há transferência de massa e que o soluto é hidrofílico. A primeira gota de água pura que é ensaiada e cai dentro da cubeta apresenta tensões interfaciais altas e cai rapidamente devido à grande turbulência no sistema. As gotas subsequentes cairão em uma cubeta com concentração menor de etanol, já que todo o etanol possível de se transferir para a gota anterior que caiu se transferiu, diminuindo assim sua concentração. Desta maneira, a segunda gota sofrerá menor perturbação e apresentará maior tensão interfacial. De gota para gota é percebido que a tensão interfacial aumenta e tende para um valor constante que seria o valor de equilíbrio caso a gota permanecesse na ponta da agulha, mas a turbulência a derruba.

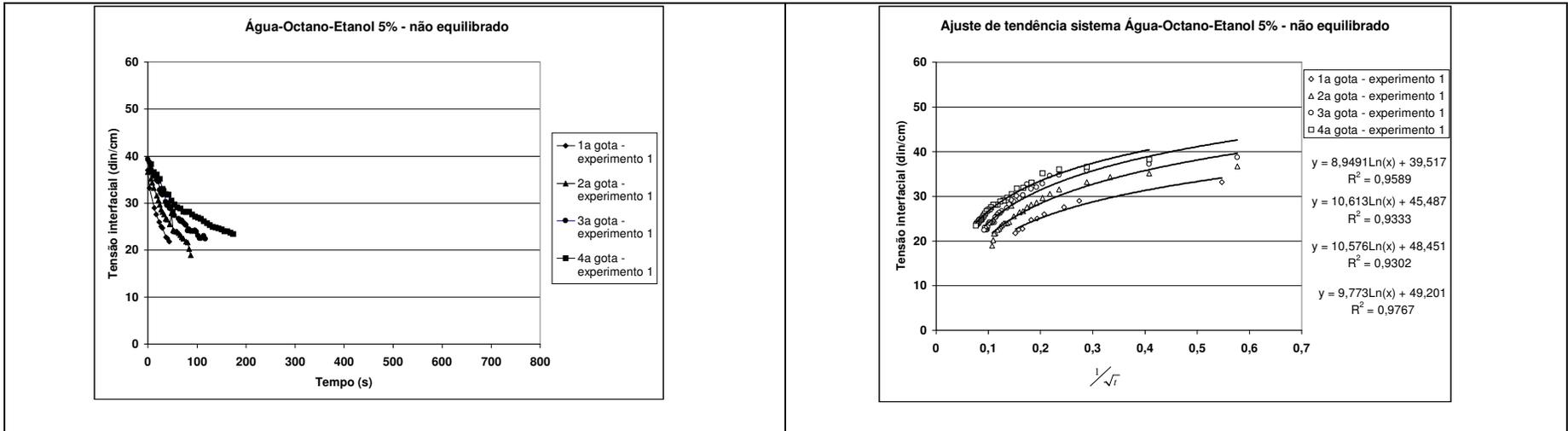


Figura 3.2 Gráfico da variação da tensão interfacial em sistema etanol 5% em octano e água milifiltrada sem pré equilíbrio e ajuste de tendência

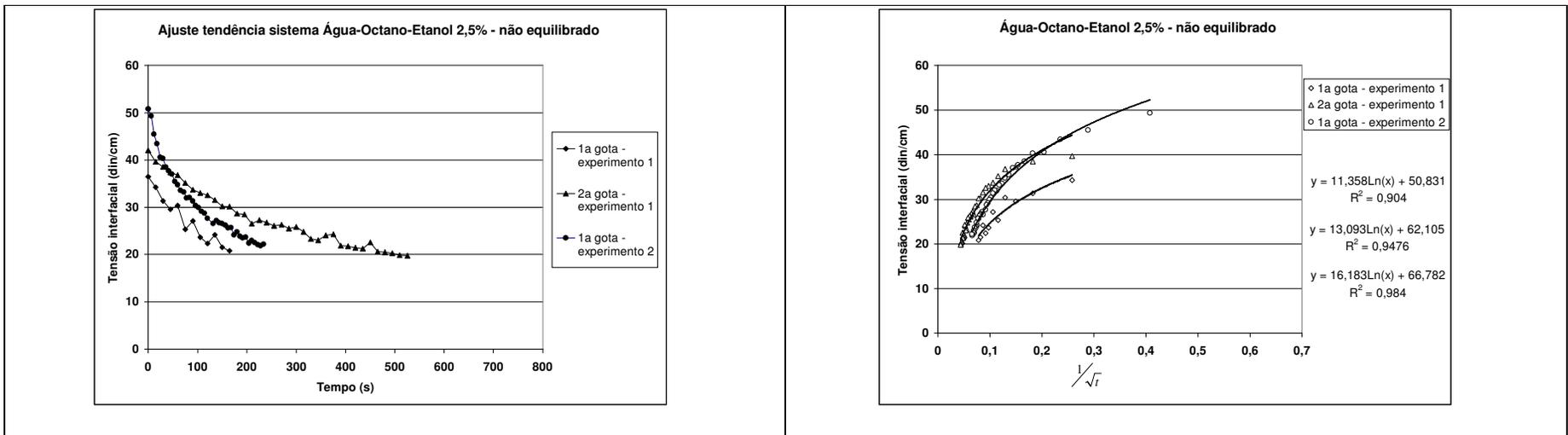


Figura 3.3 Gráfico da variação da tensão interfacial em sistema etanol 2,5% em octano e água milifiltrada sem pré equilíbrio e ajuste de tendência

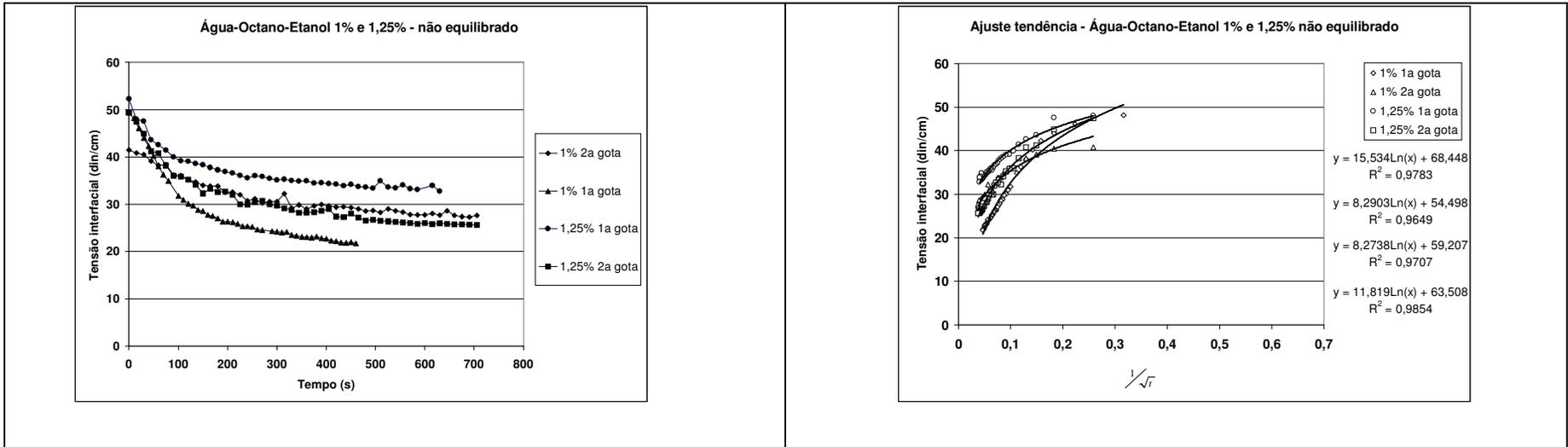


Figura 3.4. Gráfico da variação da tensão interfacial em sistema etanol 1-1,25% em octano e água milifiltrada sem pré equilíbrio e ajuste de tendência

Nestes experimentos verificou-se mais claramente a tendência de estabilização da tensão interfacial em um valor constante, já que a diminuição da turbulência permite que se observe a gota por mais tempo. A variação da concentração de etanol e a resposta do sistema permitiram verificar que a transferência de massa é aumentada pela maior diferença de concentração, o que gera o fenômeno da gota pulsante no sistema e todas as suas conseqüências, em especial o aumento da transferência de massa. Estes fenômenos certamente ocorrem também na gasolina, mas a existência de outros fenômenos ainda não reconhecidos fazem com que o sistema seja mais difícil de analisar. O problema da gota subindo pela agulha não foi observado, o que permitiu a medida da tensão interfacial sem esta influência. Como os sistemas com gasolina apresentaram este fenômeno, foi preciso inverter a molhabilidade da agulha para se proceder as medidas. Os resultados com este artifício são mostrados na seção seguinte.

Os ajustes mostrados nos gráficos das Figura 3.2, 3.3 e 3.4 são ajustes típicos de sistemas que apresentam variação linear da tensão interfacial com a transferência de massa. Para os casos de sistemas em que a transferência de massa é apenas difusiva a plotagem da tensão interfacial com o inverso da raiz quadrada fornece excelentes ajustes lineares em que o intercepto como eixo y indica a tensão interfacial quando é atingido o equilíbrio no sistema. No caso dos experimentos com etanol e octano, o melhor ajuste fornecido foi através de uma curva logarítmica; neste caso a ajuste apresentou regressão da ordem de 90% enquanto para as retas esta regressão ficou em torno de 80%. Este é mais um indício de que o efeito Marangoni se processa no sistema aumentando consideravelmente a taxa de transferência de massa.

Concluindo para os sistemas com octano-água-etanol:

- Os sistemas não equilibrados com etanol apresentam variação da tensão interfacial ao longo do tempo e apresentam também a gota pulsante;
- Quanto menor a concentração de etanol mais estável se mostra o sistema indicando que o fenômeno de Marangoni para este sistema é gerado pelos gradientes de concentração de soluto;
- Quanto maior a concentração de etanol maior o efeito da gota pulsante, chegando a inviabilizar as medições para os sistemas com 10% de etanol;
- Nos sistemas equilibrados, tanto com etanol, quanto sem etanol, não se verifica variação da tensão interfacial e nem gota pulsante, indicando que estes fenômenos, neste sistema, estão associados exclusivamente à transferência de massa.

3.3.2 Sistema gasolina água etanol – Molhabilidade da agulha invertida por filme seco

A hipótese testada antes da condução dos novos experimentos foi a alteração da molhabilidade da agulha, usando-se um banho de filme seco. O uso do filme seco tem por objetivo impedir que a gota suba pela agulha, o que causa deformações que alteram a leitura da tensão interfacial pelo método da gota suspensa. Os resultados foram satisfatórios. O uso do filme seco impediu a ocorrência da ascensão da gota na agulha. Por outro lado a gota se desprende da agulha com maior velocidade do que quando se usava a agulha convencional.

Os sistemas analisados foram: pré-equilibrados gasolina, água e etanol nas concentrações de 1% e 2%; água e gasolina equilibradas com adição de etanol na gasolina depois da separação das fases com etanol nas concentrações de 1% e 2%; e, finalmente, sistemas não equilibrados sem etanol e com etanol nas concentrações de 1% e 2%.

Os resultados das leituras dos experimentos podem ser vistos nas Figura 3.5, 3.7 e 3.9. Nestas figuras, os experimentos foram designados por dois números: o primeiro representa o número do experimento e o segundo o número da gota dispensada na cubeta. Por exemplo: 2.1 representa o segundo experimento e a primeira gota. Nas Figura 3.6, 3.8 e 3.10 são mostrados os ajustes logarítmicos à plotagem da tensão interfacial pelo inverso da raiz quadrada do tempo.

A variação da tensão interfacial foi verificada em todos os sistemas, pré-equilibrados ou não, com etanol e sem etanol. Todas as curvas mostradas nos gráficos apresentam um decaimento do valor da tensão interfacial ao longo do tempo. No caso dos sistemas que apresentaram maior duração, foi verificada a tendência para um valor constante de tensão interfacial. Este padrão de curva é bem típico de sistemas em que ocorre transferência de massa causada por gradientes de concentração, apesar de ter sido verificado também nos sistemas equilibrados. Isto demonstra que além da transferência de massa devida à presença de etanol, existe algum outro fenômeno no sistema gasolina-água-etanol que gera a variação da tensão interfacial ao longo do tempo, mesmo para os sistemas equilibrados. Nos gráficos, é possível verificar também que há um aumento da tensão interfacial inicial nas sucessivas repetições no mesmo experimento. Este aumento da tensão interfacial observado não foi tão nítido quanto aquele observado com os sistemas com octano e também não se apresentou em todos os gráficos.

Verificou-se variação muito acentuada da tensão interfacial e pulsos da gota especialmente nos sistemas com gasolina pura e água, tanto na situação equilibrada quanto não equilibrada, como pode ser visto na Figura 3.5. As descontinuidades nos gráficos, com

valores de tensão interfacial muito altos, representam os momentos dos pulsos. Também o sistema com 1% de etanol totalmente equilibrado apresentou pulsos, como pode ser visto na Figura 3.7. Nos sistemas com 2% de etanol, a variação da tensão interfacial, em termos de ocorrência de pulsos, foi menor que nos outros sistemas. Dentre os sistemas com 2% de etanol, o sistema não equilibrado foi o que apresentou maior variação da tensão interfacial com um comportamento oscilante como se pequenos pulsos tivessem acontecido ao longo do tempo, o que pode ser visto na Figura 3.9.

A presença dos pulsos nos sistemas sem etanol foi um resultado inesperado, uma vez que este fenômeno está normalmente associado à transferência de massa. Os sistemas com octano se comportaram exatamente de maneira oposta. Em termos de magnitude dos pulsos, a ordem entre os experimentos foi de maior variação para o sistema sem etanol equilibrado, seguido do sistema sem etanol não equilibrado e seguido pelos sistemas com 1% e 2% de etanol equilibrados. Os sistemas com etanol não equilibrados não apresentaram os pulsos, mas apresentaram a variação da tensão interfacial ao longo do tempo. Estas observações levam a concluir que, no sistema gasolina-água-etanol, deve existir uma ou algumas substâncias que se alinham na interface, aumentando a resistência ao livre trânsito das substâncias de uma fase para outra que ocorre mesmo no equilíbrio - o equilíbrio representa apenas uma transferência de substâncias à mesma taxa de uma fase para outra e não a ausência de transferência.

Assim, o aumento de resistência à passagem gera um aumento de concentração temporária em uma das fases ocasionando o pulso que vai romper esta barreira e permitir a passagem das substâncias até que ocorra novo alinhamento e o fenômeno se repita.

No caso dos sistemas não equilibrados, este fenômeno é mascarado porque há ocorrência de transferência de massa de uma substância que tem preferência por uma das fases como é o caso do etanol. Nesta situação, a resistência na interface é muito menor do que a força que transfere o etanol entre as fases. Por este motivo o fenômeno é perceptível nos sistemas equilibrados e não o é nos sistemas não equilibrados com etanol. Uma possibilidade é que esteja ocorrendo transferência de massa de hidrocarbonetos como os BTEX, que apesar de possuírem solubilidade bastante baixa na água, são os compostos mais solúveis da gasolina. Este comportamento leva a concluir que, neste sistema, algum tipo de fenômeno de interface vem a ocorrer na ausência da transferência de massa. Sua magnitude deve ser pequena se comparada com a transferência de massa e, portanto, na presença da transferência de massa este fenômeno fica mascarado. É interessante notar que no sistema gasolina água não equilibrado os pulsos acontecem mais no fim do experimento, enquanto no sistema gasolina água pré equilibrado os pulsos acontecem no início do experimento.

O efeito Marangoni parece se manifestar de duas formas diferentes no sistema gasolina-água-etanol no caso de altas concentrações de etanol como os 24% usados na gasolina brasileira. A primeira manifestação ocorre devido à violenta transferência de massa em função da alta concentração do etanol. Atingido o equilíbrio, a resistência da interface deve passar a ser o fenômeno perceptível gerando novamente o efeito de Marangoni, mas devido a variações locais da concentração e não por transferência de massa como no primeiro caso.

O ajuste de uma tendência logarítmica demonstrou resultados interessantes. Os valores dos termos dos ajustes da equação podem ser vistos na Tabela 3.3. De uma forma geral os valores ficaram entre 11 para a parcela que acompanha o $\ln(x)$ e 32 para o termo independente. Estes valores sofrem maiores discrepâncias para os experimentos em que há grandes saltos nas curvas, ou seja, os sistemas com gasolina pura e o sistema com 1% de etanol totalmente equilibrado. O coeficiente de ajuste mostrou resultados altos para quase todos os experimentos (acima de 0,95). A função logarítmica pode ser um bom ajuste porque apresenta maiores taxas de variação entre as duas variáveis no início com posterior diminuição destas taxas. No caso de sistemas em que há transferência de massa de substâncias hidrofílicas a tendência é que as taxas iniciais sejam bem maiores e que decaiam com a diminuição do gradiente de concentração.

Caso o sistema apresentasse apenas transferência de massa difusiva, ao se plotar a tensão interfacial pela raiz quadrada do tempo e se ajustar retas aos pontos o intercepto extrapolado deveria apresentar o valor da tensão interfacial em equilíbrio (Sharmin, 2001). O valor médio encontrado para todos os experimentos foi de 9,99 din/cm. Valores encontrados na literatura para a tensão interfacial em sistemas equilibrados com gasolina e etanol apontam para valores da ordem de 20 din/cm (Oliveira, 1997). Esta discrepância pode se constituir em um indício de que a teoria difusiva não se aplica a este sistema com relação à variação da tensão interfacial com o tempo. Os fenômenos de interface aceleram a transferência de massa que ocorre em intervalos de tempo mais curtos do que se houvesse apenas difusão no sistema. O ajuste linear demonstrou menores coeficientes de correlação.

Os ajustes logarítmicos forneceram resultados melhores do que os lineares que são tradicionalmente aplicados quando a transferência de massa no sistema se dá de forma linear, na ausência de efeito Marangoni. O resumo dos ajustes linear e logarítmico pode ser visto na Tabela 3.3.

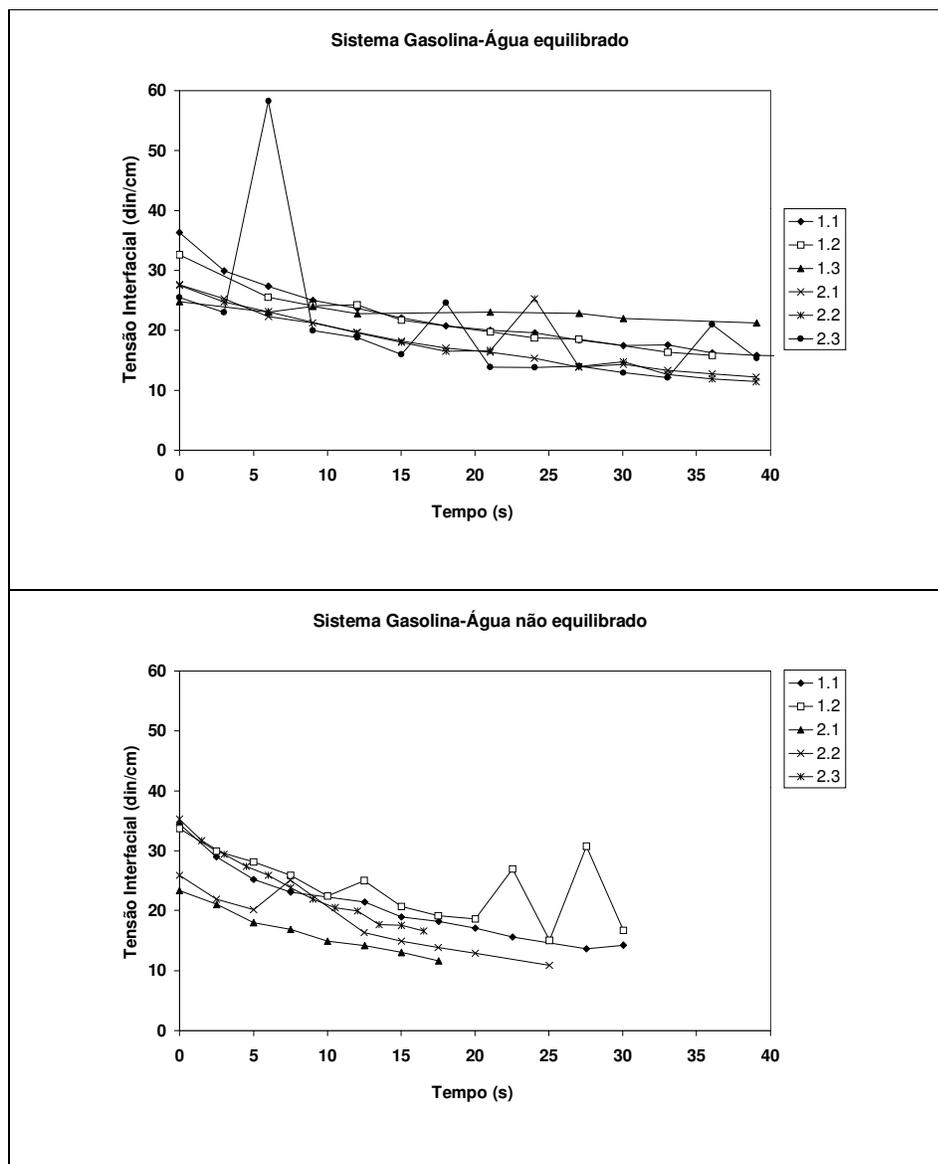


Figura 3.5. Variação da tensão interfacial no tempo para os sistemas gasolina e água equilibrado e não equilibrado

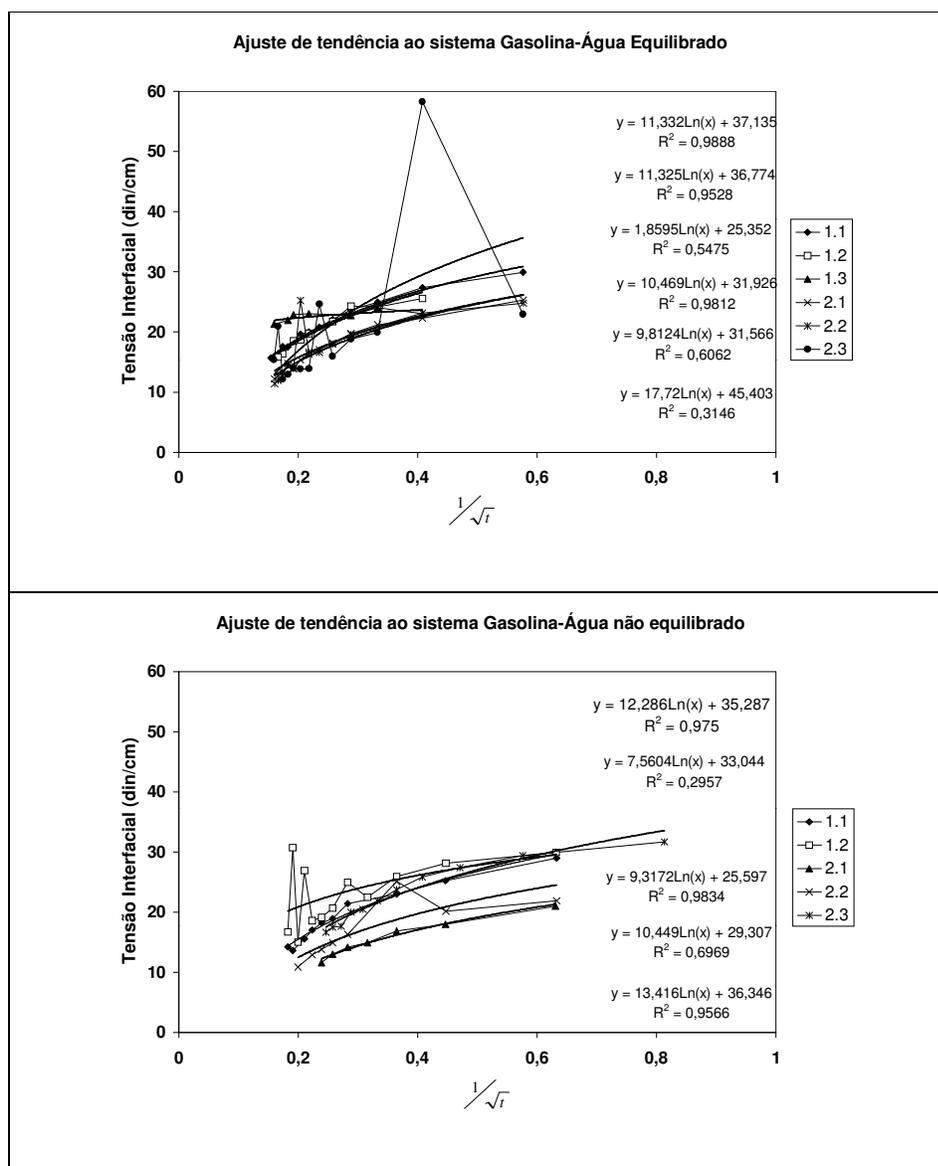


Figura 3.6. Ajuste de tendência para a variação da tensão interfacial em relação ao tempo para o sistema gasolina e água equilibrado e não equilibrado

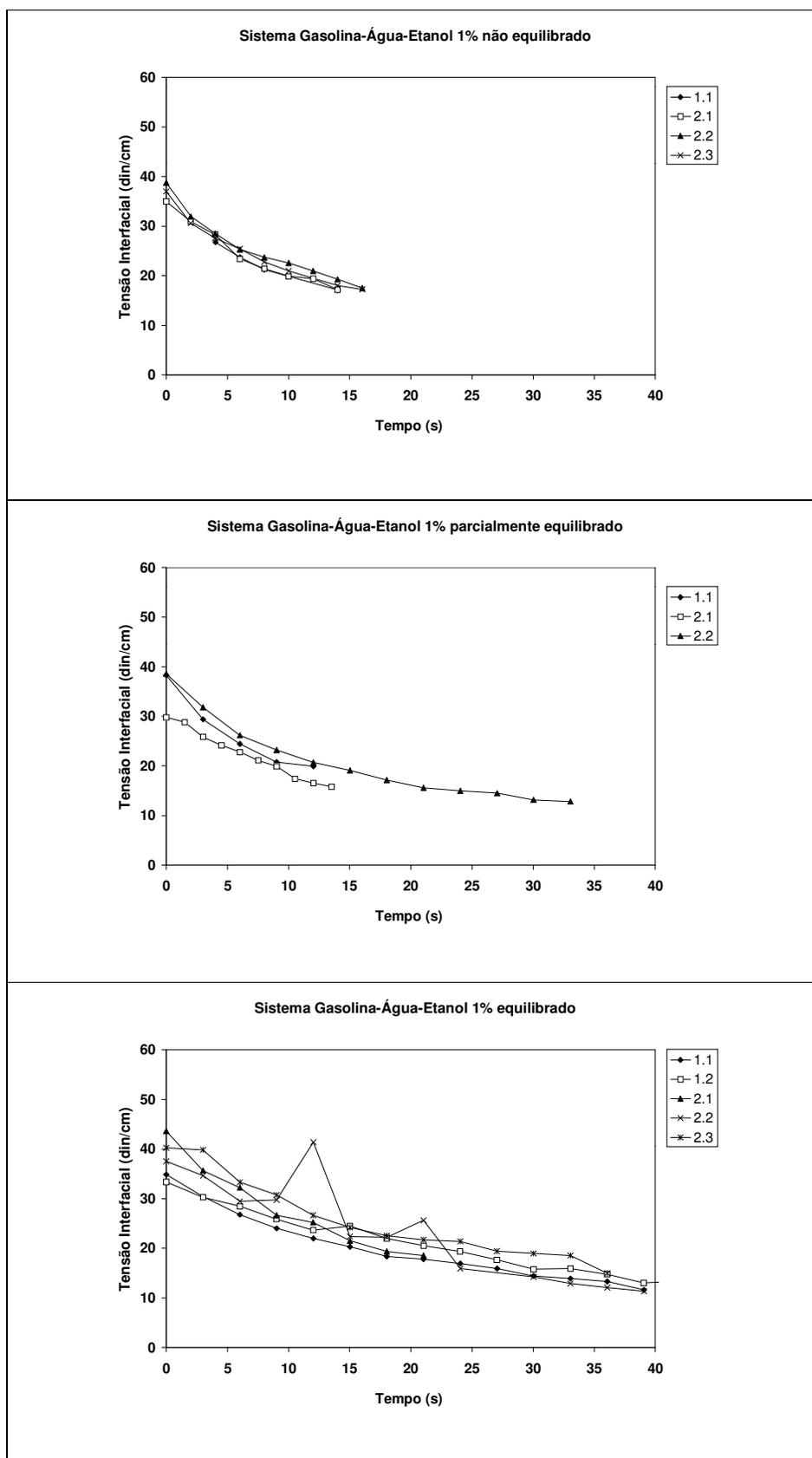


Figura 3.7. Variação da tensão interfacial no tempo para os sistemas gasolina-água-etanol 1% equilibrado, parcialmente equilibrado e não equilibrado

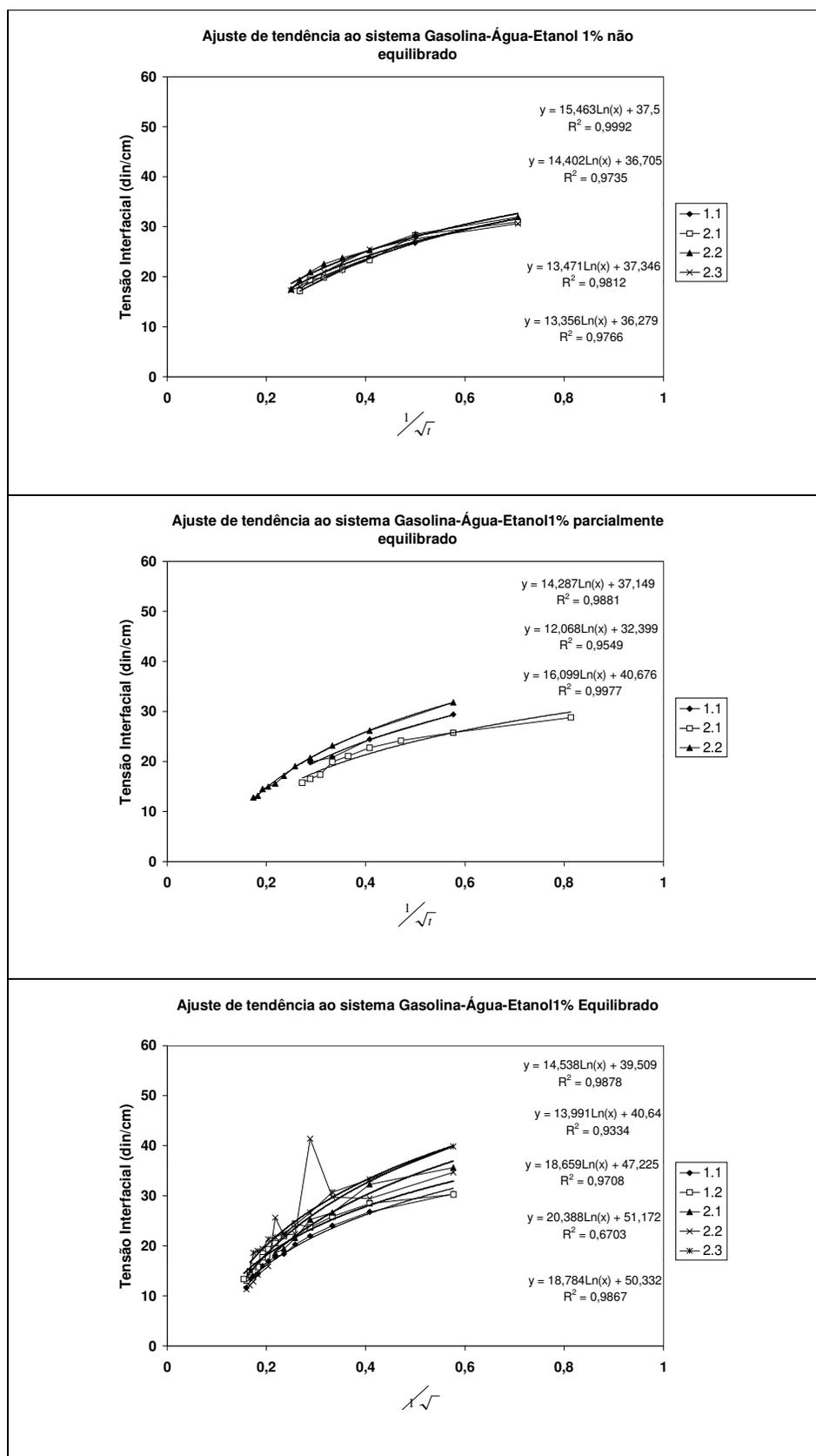


Figura 3.8. Ajuste de tendência para a variação da tensão interfacial no tempo para os sistemas gasolina-água-etanol 1% equilibrado, parcialmente equilibrado e não equilibrado

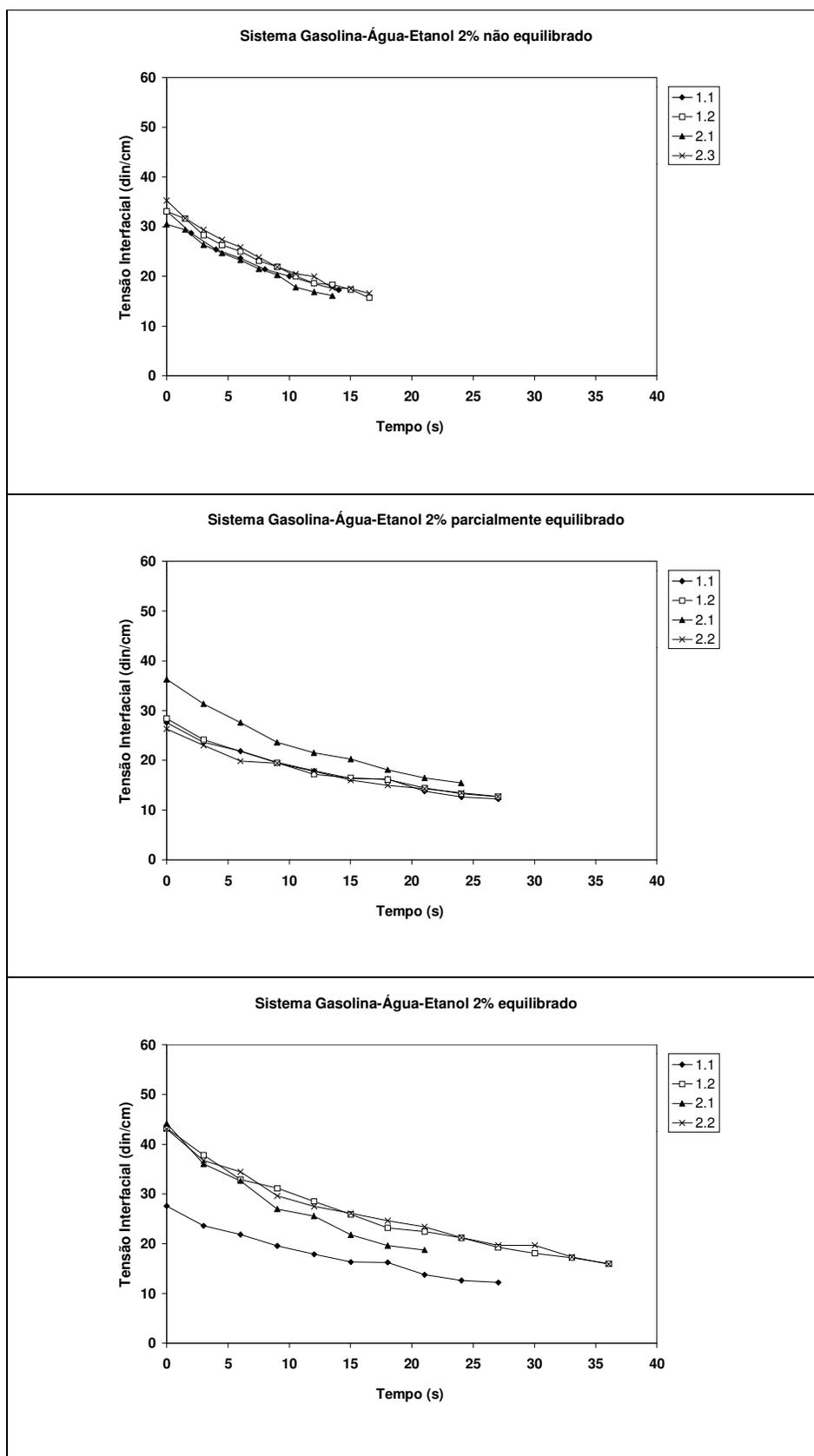


Figura 3.9. Variação da tensão interfacial no tempo para os sistemas gasolina-água-etanol 2% equilibrado, parcialmente equilibrado e não equilibrado

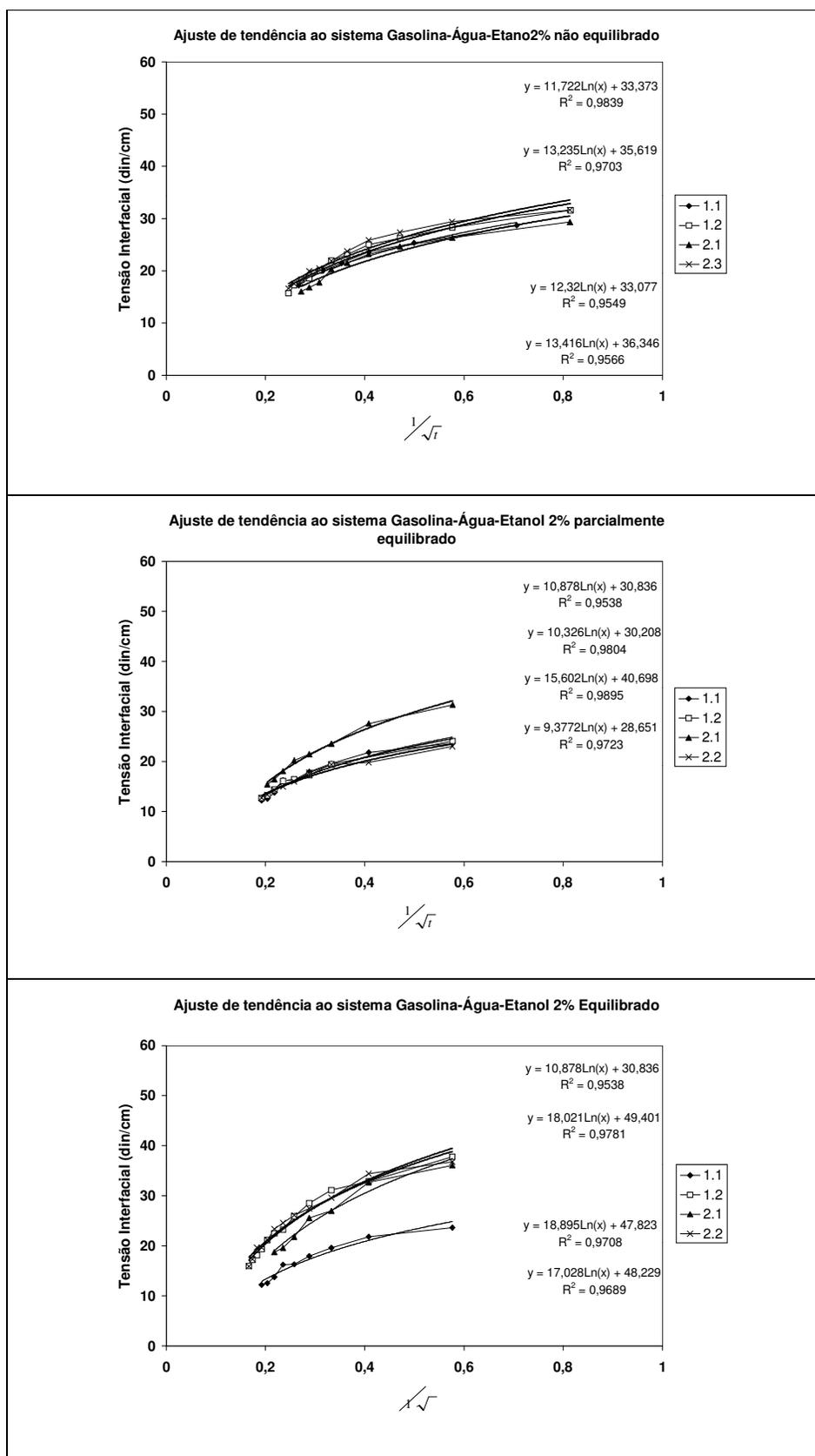


Figura 3.10. Ajuste de tendência para a variação da tensão interfacial no tempo para os sistemas gasolina-água-etanol2% equilibrado, parcialmente equilibrado e não equilibrado

Tabela 3.3 Ajustes linear e logarítmico aos dados dos experimentos com o sistema gasolina/água/etanol

Sistema	Ident *	IFT max	IFT min	Ajuste linear ($y = a.x + b$)			Ajuste logarítmico ($y = a.\ln(x) + b$)		
				a	b	R ²	a	b	R ²
Gasolina/Água	1.1	34,45	14,24	33,51	9,48	0,91	12,28	35,28	0,975
Não equilibrado	1.2	33,68	16,70	22,00	16,77	0,305	7,56	33,04	0,295
	2.1	23,31	11,59	22,58	7,45	0,938	9,31	25,59	0,983
	2.2	25,87	10,86	25,51	8,54	0,579	10,44	29,30	0,696
	2.3	35,23	16,61	27,60	12,04	0,860	13,41	36,34	0,956
Gasolina/Água	1.1	36,37	15,72	35,75	11,63	0,915	11,33	37,13	0,988
Equilibrado	1.2	32,62	15,84	41,38	10,23	0,893	11,32	36,77	0,952
	1.3	24,79	21,26	6,46	21,06	0,460	1,85	25,35	0,547
	2.1	27,61	12,23	32,22	8,66	0,903	10,46	31,96	0,981
	2.2	27,49	11,42	29,08	9,97	0,533	9,81	31,56	0,606
	2.3	25,49	15,36	53,07	6,41	0,273	17,72	45,40	0,314
Gasolina/Água/Etanol 1%	1.1	26,74	17,12	41,56	6,34	0,990	15,46	37,50	0,992
Não equilibrado	2.1	34,97	17,20	31,26	10,25	0,933	14,40	36,70	0,973
	2.2	38,79	17,53	30,02	12,14	0,925	13,47	37,34	0,981
	2.3	36,98	17,22	29,44	11,45	0,907	13,35	36,27	0,976
Gasolina/Água/Etanol 1%	1.1	38,30	19,86	33,88	10,00	0,988	14,28	37,14	0,988
Parcialmente equilibrado	2.1	29,82	15,76	23,70	11,25	0,872	12,06	32,39	0,954
	2.2	38,55	12,80	48,5	5,45	0,967	16,09	40,67	0,997
Gasolina/Água/Etanol 1%	1.1	34,87	11,59	44,95	7,15	0,916	14,53	39,50	0,987
Equilibrado	1.2	33,37	13,33	42,80	9,49	0,813	13,99	40,64	0,933
	2.1	43,58	18,50	49,22	9,30	0,915	18,65	47,22	0,970
	2.2	37,56	11,34	58,95	6,92	0,545	20,38	51,17	0,670
	2.3	40,23	14,97	57,85	8,75	0,950	18,78	50,33	0,986
Gasolina/Água/Etanol 2%	1.1	33,16	17,23	25,30	11,90	0,931	11,72	33,37	0,983
Não equilibrado	1.2	33,06	15,72	27,43	11,56	0,887	13,23	35,61	0,970
	2.1	30,45	16,09	24,20	11,48	0,872	12,32	33,07	0,954
	2.3	35,23	16,61	27,60	12,04	0,860	13,41	36,34	0,956
Gasolina/Água/Etanol 2%	1.1	27,54	12,19	30,16	8,02	0,870	10,87	30,83	0,953
Parcialmente equilibrado	1.2	28,40	12,67	28,41	8,52	0,925	10,32	30,20	0,980
	2.1	36,23	15,46	42,78	8,28	0,941	15,60	40,69	0,989
	2.2	26,28	12,74	26,31	8,88	0,909	9,37	28,65	0,972
Gasolina/Água/Etanol 2%	1.1	27,54	12,19	30,16	8,02	0,870	10,87	30,83	0,953
Equilibrado	1.2	43,21	15,98	54,16	9,86	0,897	18,02	49,40	0,978
	2.1	44,14	18,74	49,84	9,41	0,915	18,89	47,82	0,970
	2.2	43,08	15,92	51,04	10,9	0,883	17,02	48,22	0,968

O fenômeno de Marangoni observado nas superfícies das gotas nos experimentos de verificação da tensão interfacial deve se apresentar também nos sistemas com meio poroso e o par de fluidos gasolina e água. A superfície de contato dos fluidos dentro dos poros apresenta aproximadamente a mesma ordem de grandeza, em termos de área de superfície, que as gotas

formadas nos experimento. Por este motivo, na escala do poro, o mesmo fenômeno deve ser observado. Supondo que o fenômeno se processasse em cada um dos poros, devem ocorrer instabilidades ao longo do período da transferência de massa. Entretanto, não se pode precisar ao certo como este fenômeno se manifestaria em uma escala maior como, a escala do protótipo de laboratório com meio poroso. Qual seria o efeito do somatório destes fenômenos ocorrendo na escala do poro? Não será possível responder a esta questão com exatidão nesta tese porque não foram desenhados experimentos com esta finalidade. Entretanto por inferência, este efeito deve ser sentido sob a forma de instabilidades e oscilações da interface de contato entre a água e a gasolina na fase livre dentro do meio poroso, com variações mais lentas do que no poço de monitoramento. Apesar de não ser possível visualizar o efeito do conjunto de poros nas interfaces, a observação das interfaces foi possível porque foram realizados dois experimentos em laboratório com colunas transparentes. O experimento relatado no Capítulo 4 foi realizado em coluna de vidro com 7cm de diâmetro e meio poroso composto por esferas de vidro. O experimento mostrado no Capítulo 5 foi realizado em colunas de acrílico com 50cm de diâmetro e areia quartzosa. O comportamento das interfaces em escala de laboratório foi monitorado nestas duas situações.

3.4 Conclusões

- As medidas da tensão interfacial da gasolina pura pelo método da gota suspensa forneceram valores entre 12,58 e 25,07 din/cm para a gasolina sem corante e 16,31 e 26,03 din/cm para a gasolina com corante Oil red O. Esta variação da ordem de 50% entre os valores indica a ocorrência de fenômenos de interface no sistema, provavelmente efeito Marangoni. A medida tensão interfacial usando o método do tubo capilar forneceu os valores de 21,46 din/cm para um tubo e de 23,28 din/cm para outro.
- Não foi possível medir a tensão interfacial do sistema com gasolina e 25% de etanol. A gota demonstrou instabilidade e pulsos violentos que impediram as medições. Estes fenômenos estão associados à transferência de massa do etanol presente na gasolina para a fase água. Esta medida foi realizada através de outros métodos como o anel de Noüy e o tubo capilar. Os valores encontrados estão reportados nos capítulos subsequentes.
- A agulha de aço inox com molhabilidade convencional não permitiu as medidas da tensão interfacial do sistema gasolina-água-etanol. A gota de água subia pela agulha impedindo

as medidas. A molhabilidade da agulha foi invertida por um banho de filme seco, o que resolveu o problema e permitiu as medições.

- As medidas realizadas no sistema octano-água-etanol foram realizadas para comparar com o sistema gasolina-água-etanol. O octano foi escolhido por ser o componente mais abundante da gasolina e por formar um sistema ternário, portanto mais simples do que o sistema pseudo ternário formado com a gasolina.
- A tensão interfacial entre água e octano puro apresentou valor $43,884 \pm 0,7$ din/cm, muito semelhante aos valores encontrados na literatura.
- O sistema octano-água-etanol foi testado com etanol nas porcentagens 1; 1,25; 2,5; 5 e 10%. Não foi verificada variação da tensão interfacial e nem os pulsos da gota para os sistemas equilibrados em nenhuma das concentrações testadas.
- Foram observados pulsos nos sistemas não equilibrados com octano associados a efeito Marangoni devido à transferência de massa do etanol no octano para a água. Este comportamento é típico de sistemas em que o soluto (no caso o etanol) é hidrofílico.
- No sistema octano-água-etanol a 10% não equilibrado não foi possível efetuar as medições devido aos pulsos violentos que deformaram a gota e a fizeram soltar rapidamente da agulha. A transferência de massa é a responsável por estes fenômenos. A tensão interfacial do sistema com 10% de etanol equilibrado foi medida com o valor aproximadamente constante de $28,43 \pm 0,27$ din/cm.
- Nos sistemas octano-água-etanol não equilibrados foi verificado o mesmo comportamento para todas as concentrações de etanol. A tensão interfacial decresce com o tempo e tende para um valor constante, quando o experimento apresenta duração suficientemente grande. Os sistemas com maior concentração nem sempre atingem este estado devido aos pulsos serem mais violentos e contribuírem para a queda da gota da agulha.
- O sistema gasolina-água-etanol foi testado nas concentrações de 1 e 2% e na ausência de etanol. As situações de teste foram: sistemas não equilibrados, sistemas pré-equilibrados e sistemas equilibrados. Em todas as situações foi verificada variação da tensão interfacial, mesmo para os sistemas sem etanol e para os sistemas equilibrados. Este comportamento não ocorreu no sistema com octano.
- Foram verificados pulsos em todos os sistemas mas a intensidade foi diferenciada. Os sistemas equilibrados e sem etanol apresentaram os pulsos mais intensos. Este comportamento se deu provavelmente em função do sistema apresentar efeito Marangoni devido a duas causas diferentes. A primeira devido à presença de etanol e a transferência de massa justifica os pulsos que ocorreram nos sistemas com grandes concentrações de etanol. A segunda, devido possivelmente à presença de substâncias que se alinham na

interface e aumentam a resistência ao livre fluxo de substâncias de uma fase para outra. Este fenômeno causa a geração de gradientes de concentração na interface que ocasionam os pulsos que permitem o trânsito e restabelecem o equilíbrio. A magnitude deste fenômeno é bem menor do que aquele gerado pela transferência de massa o que o mascara na presença desta.

- O ajuste de retas à plotagem da tensão interfacial em relação ao inverso da raiz quadrada do tempo deveria produzir ajustes acima de 95% para sistemas com transferência de massa apenas difusiva. Ajuste de retas foi sempre pior que o ajuste de uma função logarítmica, sendo um indício de que a transferência de massa se deve também a outro fator além da difusão, provavelmente o efeito Marangoni.

4 Experimentos em colunas de vidro e meio poroso artificial

4.1 Introdução

O estabelecimento de uma relação entre as espessuras de gasolina no meio e no poço de monitoramento em contaminações subterrâneas vem sendo perseguido há mais de 4 décadas. A presença de etanol na gasolina acrescenta ao sistema variações de tensão interfacial e de densidade dos fluidos. Buscando o aprimorando da compreensão destes elementos, estudados sob um aspecto no capítulo anterior, foi desenvolvido um experimento em laboratório para verificar como o sistema gasolina-água-etanol se comporta em uma simulação de contaminação subterrânea com poço de monitoramento. Desta forma foi possível verificar as diferenças entre o sistema sem etanol e com etanol e se tentar estabelecer uma relação entre as espessuras nos dois casos.

Neste capítulo são apresentados os experimentos conduzidos em pequenas colunas de vidro. Os experimentos foram realizados em escala macroscópica mas a coluna apresentava pequena dimensão (altura de 50cm e largura de 7cm). A coluna de vidro preenchida com meio poroso artificial composto de esferas de vidro foi testada para situações de contaminação com gasolina pura que será ao longo do texto chamada de gasolina e gasolina com etanol que será chamada de E24.

Na coluna foi simulado um aquífero com nível estático sujeito a derrames de gasolina e E24. Após o estabelecimento da contaminação é cravado um tubo de malha de aço inox que simula um poço de monitoramento para verificar os níveis de água e produto na contaminação. Após a instalação do poço são feitos novos derrames de gasolina e os níveis são monitorados, após um tempo de estabilização, para cada nova contaminação.

Os objetivos principais deste capítulo são:

- Verificar a diferença entre as espessuras de gasolina no meio e no poço para as contaminações com gasolina e com E24;
- Verificar se os fenômenos observados com a interface das gotas exercem influência no sistema testado nesta escala;
- Propor o modelo conceitual hidrostático para modelar a relação entre as espessuras real e aparente;

- Testar a adequação do modelo conceitual aos dados gerados no experimento e verificar as diferenças entre as duas gasolinas;
- Realizar análise de sensibilidade na equação do modelo conceitual;
- Subsidiar a confecção dos experimentos em maior escala.

4.2 Metodologia

4.2.1 Colunas

Foi usada uma coluna de vidro com altura de 50cm e diâmetro interno de 7cm. Um desenho esquemático da coluna usada pode ser visto na Figura 4.1. Na Figura 4.2 é mostrada uma foto da coluna empacotada e saturada com água.

A coluna é constituída de um tubo de vidro aberto nas duas extremidades com duas saídas laterais. As extremidades são fechadas com tampões de borracha dura, sendo o inferior com função de vedação para impedir a saída de líquidos e de meio poroso e o superior com a função de diminuir a evaporação da gasolina. As duas saídas laterais são localizadas a 4cm das extremidades da coluna. À saída lateral inferior foi acoplado um tubo de resina plástica (Tygon) com um registro em sua extremidade, para controle do nível dos fluidos no interior da coluna. A saída lateral superior tem a função de aliviar a pressão quando o tampão superior é colocado ou retirado. Para minimizar a evaporação foi acoplado à saída um tubo de resina plástica com 2 m de comprimento e com a extremidade aberta.

O tubo que simula o poço de monitoramento foi inserido no centro do meio poroso. O tubo foi fabricado com tela de aço inoxidável com abertura de malha igual a 0,5mm. A tela foi enrolada em forma de cilindro e costurada na lateral e na extremidade inferior com fio de aço inoxidável de espessura 0,2mm. O poço construído apresentou diâmetro de 0,8cm. Para obter maior aproximação da situação real o poço de monitoramento foi instalado após o derrame de gasolina no meio. A malha de aço que foi usada no poço não tem resistência para ser inserida diretamente no meio, assim, foi preciso criar um aparato com dois tubos, um interno ao poço e outro externo a ele para proceder a cravação do poço. O tubo externo de alumínio tem em sua extremidade uma ponteira de aço pontiaguda, destacável e encaixada para permitir a cravação do sistema no meio poroso.

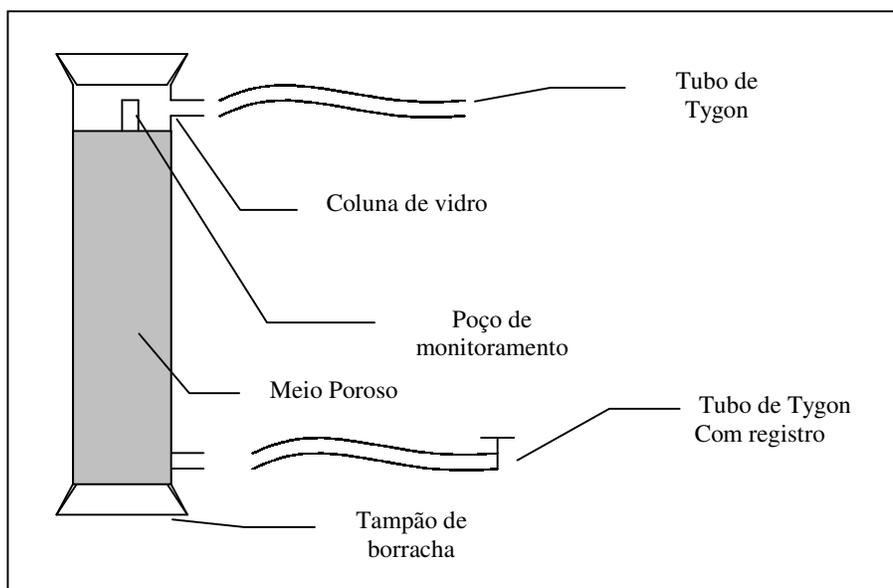


Figura 4.1. Esquema da coluna de vidro

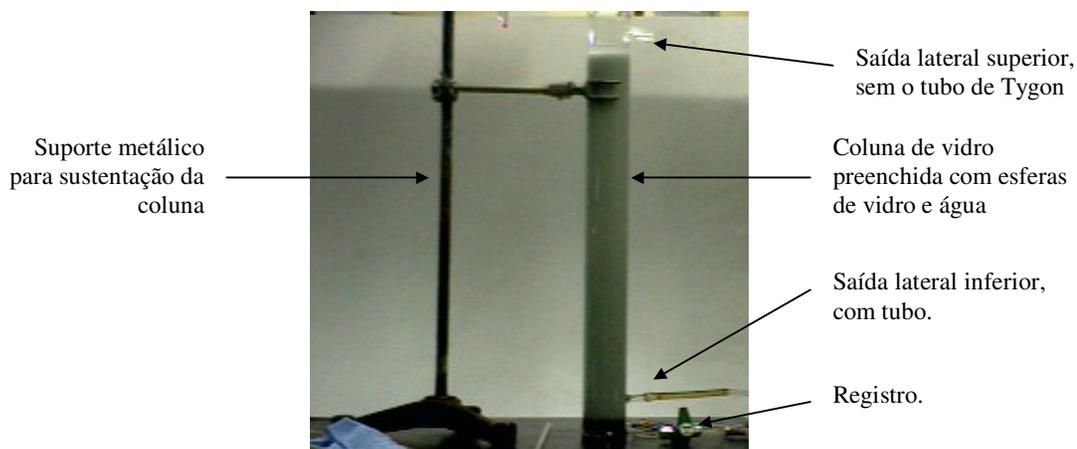


Figura 4.2. Foto da coluna de vidro usada no experimento

O tubo externo foi inserido inicialmente no meio e posteriormente foi colocada a malha de aço com o tubo externo no seu interior. O tubo externo foi sacado e a ponteira de aço mantida pelo tubo interno. O tubo interno serve de guia para manter o poço no local, até que o meio poroso ao redor se adapte e mantenha o poço preso no local sendo sacado na seqüência. Na Figura 4.3 pode ser visto um esquema do aparato de inserção do poço.

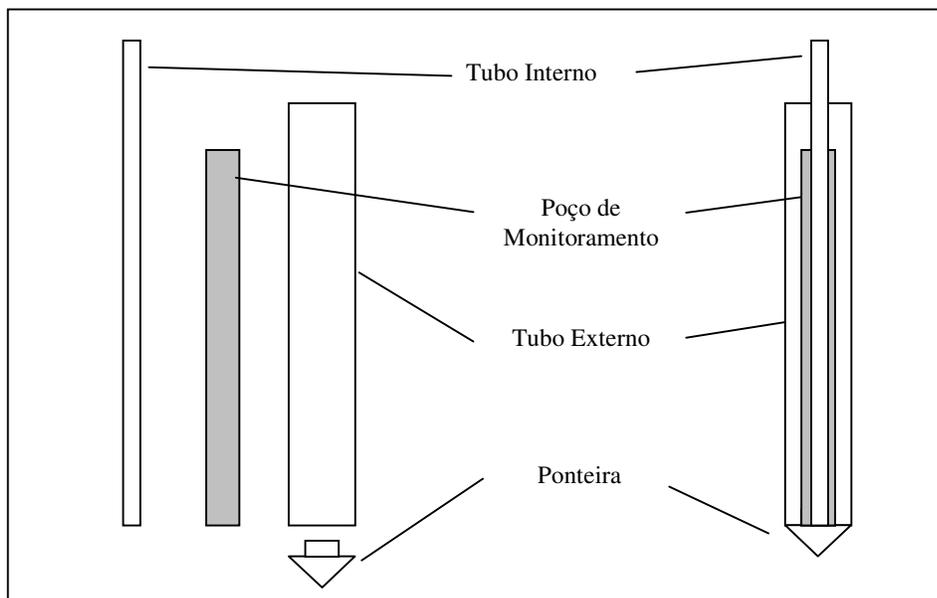


Figura 4.3. Esquema do aparato para inserção do poço de monitoramento

4.2.2 Meio poroso

Como meio poroso foi usada uma mistura de esferas de vidro com granulometria variando entre 0,250 e 0,595mm (peneiras número 60mesh e 30mesh respectivamente). Todo o meio poroso em todas as repetições do experimento sofreu lavagem e secagem em estufa. A lavagem foi feita apenas com água e teve a finalidade de retirar uma espécie de pó presente na mistura de esferas e que dificulta o empacotamento por contribuir na formação de camadas com porosidades diferentes.

Para caracterização do meio poroso foi feita a curva granulométrica e o ensaio para determinação da curva de pressão saturação nas mesmas condições de empacotamento da coluna. A curva granulométrica foi feita usando jogo de peneiras padronizado. A curva de pressão saturação foi determinada através de ensaio funil com placa porosa seletiva.

O empacotamento da coluna foi feito com uma lâmina de água de aproximadamente 10cm. Coloca-se água na coluna e vai-se colocando lentamente as esferas de vidro através de uma mangueira procurando sempre manter uma lâmina de água de aproximadamente 10cm. Enquanto as esferas eram colocadas a coluna foi vibrada levemente para melhor acomodar as esferas em seu interior. Este empacotamento molhado tem a finalidade de garantir a ausência de ar dentro do meio poroso.

4.2.3 Gasolina

Os experimentos foram realizados em duas etapas, uma no Brasil e outra no Canadá, assim foram usadas duas gasolinas diferentes que foram ensaiadas na mesma coluna. Para os experimentos realizados no Canadá foi usada gasolina fornecida pela API e etanol anidro tipo Pro Analysis do fabricante Merck.

Nos experimentos realizados no Brasil foi usada gasolina comercial brasileira sem adição de etanol, fornecida pelo Laboratório de Motores da Refinaria Alberto Pasqualini (REFAP – Petrobras – Canoas – RS). O etanol também foi fornecido pela REFAP sendo do tipo álcool combustível, que é o mesmo produto usado na mistura comercial brasileira vendida nos postos de abastecimento. Nas misturas de gasolina e etanol foi sempre usada a porcentagem de 24% de etanol em volume (E24). As misturas foram feitas no laboratório usando vidraria âmbar para minimizar a fotodegradação e sempre preparadas no máximo 30 horas antes da utilização para evitar perda por volatilização, com o mesmo intuito os frascos foram sempre completamente preenchidos e vedados após a preparação.

Em todos os experimentos adicionou-se corante à gasolina para apresentar maior contraste e facilitar as medidas das alturas. O corante usado foi oleofílico e comercializado com o nome de Oil Red O, do fabricante Sigma-Aldrich (Ontário). O corante foi adicionado tanto à gasolina quanto à E24 na concentração de 125 mg/l. Este corante foi selecionado por ter sido usado em outros experimentos (Sharmin, 2001; Oliveira, 1997) realizados no Laboratório de Meios Porosos da Universidade de Waterloo e por não alterar significativamente as características dos compostos orgânicos aos quais é adicionado (Wilson, 1995).

4.2.3.1 Verificação do ângulo de contato entre o par de fluidos gasolina-água e o meio poroso formado por esferas de vidro

Foi usado um micromodelo de vidro com 10cm de comprimento. O micromodelo é um conjunto de tubos moldados em uma placa de vidro formando uma rede com duas extremidades, uma para inserção dos fluidos e outra para coleta. Maiores detalhes sobre este tipo de estrutura fogem ao escopo deste trabalho e podem ser encontrados em Chatzis et al. (1988) ou Dullien (1992).

Para se observar o fluxo dentro do micromodelo, foi usado um microscópio que permite ver as interfaces formadas entre os fluidos dentro da rede de tubos do micromodelo. Para se verificar a molhabilidade da gasolina em relação à água, o micromodelo foi saturado

com água, em seguida foi injetada gasolina de maneira a produzir uma condição de drenagem. O sistema foi analisado com um microscópio da marca Bausch & Lomb, modelo Stero Zoom Stand K Series, produzido pela empresa Bausch & Lomb Scientific Optical Products Division (Nova Iorque- Estados Unidos) e fotografado com uma câmera COHU Solid State Câmera, do mesmo fabricante, acoplada ao microscópio.

4.2.4 Medições

As medidas das alturas no meio poroso foram realizadas diretamente através do contraste visual entre a gasolina, a água e o ar com uma régua, tomando-se a precaução de referenciar estas medidas a uma altura fixa, no caso foi escolhida a altura do topo do empacotamento como referencial. A Figura 4.4 mostra como foram realizadas as medidas. Foram tomadas as medidas de altura total do empacotamento, altura de ar no meio e altura da interface gasolina-ar. A espessura de gasolina no meio foi calculada através da subtração da altura de ar no meio da altura da interface gasolina-água no meio.

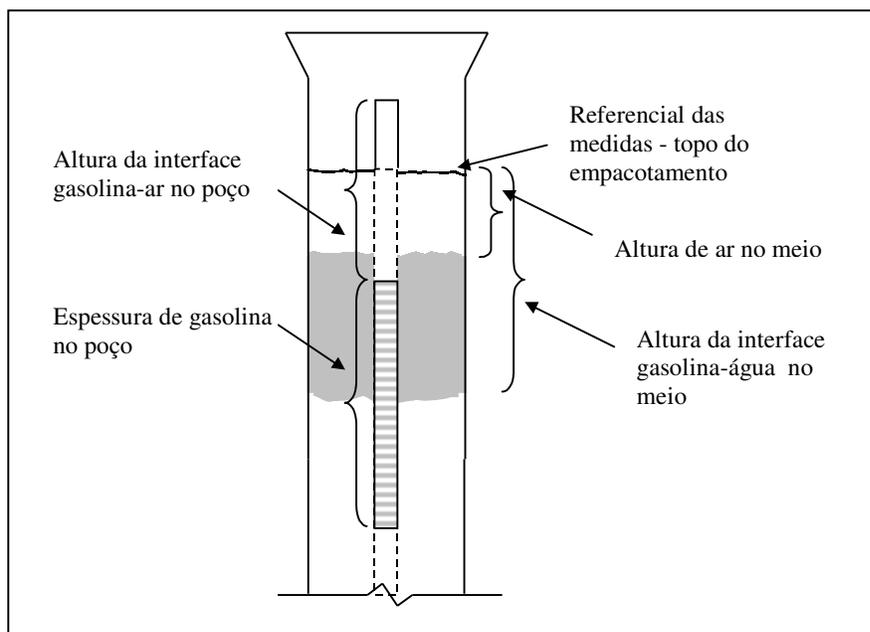


Figura 4.4. Medições realizadas na coluna

Como o poço de monitoramento foi inserido no centro da coluna de vidro ele não ficou visível. Por este motivo as medidas dentro do poço de monitoramento tiveram que ser realizadas por um tubo de vidro fino (0,8mm) e transparente. O tubo foi inserido dentro do poço, a coluna de fluido foi retirada através da vedação da extremidade do tubo e transferida

para fora, onde foi lida com o auxílio de uma régua. Para cada leitura foram feitas três repetições para minimizar o erro experimental. Duas medidas com o tubo de vidro tiveram que ser realizadas no interior do poço: a medida da altura da interface gasolina-ar e a espessura de gasolina no poço.

O tubo de vidro usado nas medidas do poço foi calibrado, uma vez que, por ser de pequeno diâmetro, apresenta capilaridade. A calibração foi feita com o próprio poço de monitoramento dentro de uma proveta com água e gasolina. Foram feitas várias medidas variando-se a espessura de gasolina na proveta. Anotada a espessura na proveta, mediu-se a espessura dentro do poço registrada no tubo capilar. As duas leituras foram relacionadas através de uma reta de regressão. As espessuras lidas no experimento no poço foram todas corrigidas com a equação de regressão correspondente.

Foram realizadas medidas de tensão interfacial, de tensão superficial e de densidade das gasolinas usadas nos experimentos. Para os experimentos realizados no Canadá a tensão interfacial entre gasolina e água e gasolina E24 e água foi realizada através do método da gota suspensa (Adamson, 1990) analisada pelo equipamento modelo VCA 2500. A tensão superficial não pôde ser medida pelo mesmo equipamento em função da grande evaporação da gasolina. Foi portanto medida pelo método da ascensão capilar (Padday, 1969). A densidade foi medida usando balão volumétrico Pyrex 20ml e balança de precisão.

Quanto aos experimentos realizados no Brasil, a tensão superficial e interfacial das duas gasolinas foram medidas usando Tensiômetro Interfacial de Noüy, modelo Simplim de fabricação francesa. Este equipamento mede as tensões interfacial e superficial através do método do anel, em que um anel metálico é imerso na superfície do fluido ou na interface dos fluidos e a força necessária para retirada do anel da interface é medida e transformada na medida de tensão através de equações apropriadas (Adamson, 1990; Padday, 1969). As densidades (massa específica) foram medidas usando densímetro de flutuação, da marca Incoterm com faixa de variação de 0,7 a 0,8 g/cm³. Todos os métodos usados nesta tese para a medida da tensão interfacial variando apenas sua precisão (Adamson, 1990).

4.2.5 Procedimento experimental

O experimento foi realizado com gasolina pura e com gasolina E24. Foram feitos 9 experimentos. Em todos os casos o procedimento experimental foi o mesmo, começando com o empacotamento da coluna e terminando com a bateria de leituras. Terminado o empacotamento, o registro da saída lateral inferior foi aberto para se retirar a água que restou no topo e chegar seu nível até a altura máxima do empacotamento. A coluna foi mantida

saturada por aproximadamente 15 horas. Passado este período iniciou-se o derrame de gasolina.

O primeiro derrame de gasolina foi feito colocando-se 20ml de gasolina na parte superior da coluna de forma que, como a coluna está saturada, a espessura inicial de gasolina fique fora do empacotamento. O registro é aberto, a água flui do meio poroso e a gasolina começa a infiltrar. A interface água-gasolina é permitida migrar até uma altura de aproximadamente 8cm contando a partir da extremidade superior do empacotamento. Neste ponto o registro é novamente fechado. A contaminação feita desta forma tem o objetivo de garantir que na base da espessura de gasolina no meio poroso haja somente uma interface água/gasolina, evitando a formação da interface gasolina-ar nesta região. Caso a gasolina fosse colocada no meio poroso não saturado esta garantia poderia não existir. Esta premissa de que só existe a interface gasolina/água é usada por autores como Schiegg (1984) e Schiegg e Schwille (1991).

Após o derrame procede-se à cravação do poço segundo procedimento já descrito. Depois de cravado o poço, esperou-se 30 minutos para estabilização dos níveis antes da primeira leitura. Ao fim da leitura, mais gasolina (5 ou 10 cm³) foi adicionada ao experimento para se proceder nova leitura decorrido novos 30 minutos para a estabilização dos fluidos. Este procedimento é repetido até que o topo da fase livre no meio quase atinja o topo do empacotamento. As leituras feitas após cada período são: altura da interface ar/gasolina e da interface gasolina água no meio poroso, estas duas leituras permitem calcular a espessura de gasolina no meio poroso; altura da interface ar/gasolina no poço e finalmente espessura de gasolina no poço.

Os experimentos foram numerados seqüencialmente e 1 a 9. Os Experimentos 1, 2 e 3 foram realizados com gasolina pura API, os Experimentos 4, 5 e 6 com gasolina pura REFAP e os Experimentos 7, 8 e 9 com gasolina REFAP E24. Os três primeiros experimentos foram feitos no mesmo empacotamento, ou seja, a coluna foi empacotada e foi realizada o primeiro experimento. Depois, a coluna foi purgada e foi conduzido o segundo experimento. A purga foi realizada através da inserção de um tubo de pequeno diâmetro no poço e a gasolina foi retirada por sucção. Após o segundo experimento foi feita nova purga e condução do terceiro experimento. Os experimentos de 4 a 6 também foram conduzidos no mesmo empacotamento. Os experimentos de 7 a 9 foram conduzidos com gasolina E24 (REFAP) em empacotamentos diferentes, sendo que o experimento de número 7 foi conduzido no mesmo empacotamento do experimento 6 que havia sido conduzido com gasolina pura. Os aportes de gasolina em cada um dos experimentos podem ser vistos na Tabela 4.1.

Inicialmente, no Experimento 1 foram feitas duas leituras por dia, mas suspeitou-se que a evaporação pudesse interferir muito nos resultados e nos experimentos seguintes passou-se a conduzir uma bateria de experimentos por dia com intervalos de aporte de gasolina e de leitura de 30 minutos. Este tempo se mostrou razoável para o equilíbrio da contaminação e diminuiu o efeito da evaporação.

Tabela 4.1. Caracterização dos experimentos em coluna de vidro

Experimento	Gasolina	Aportes de gasolina (em ml)	Empacotamento
1	API	33, 30 e 20, (em 10/07), 20 (em 11/07), 30 (em 12/07), 10 (em 13/07), 20 (em 18/07), 20 e 20 (em 19/07), 10 (em 23/07) e 15ml (em 26/07).	1
2	API	8 aportes de 5	1
3	API	5 aportes de 5ml (em 07/08), 7 aportes de 5ml (em 08/08)	1
4	REFAP	Primeiro derrame de 20 e aportes de 10, 10, 5, 5, 10, 5, 5 e 5 ml	2
5	REFAP	10, 10, 5, 5, 5, 5 e 5ml	2
6	REFAP	9 aportes de 5ml	2
7	E24	Aporte inicial foi de 20, 6 aportes de 5ml, 1 aporte de 10 e 1 aporte de 5ml	2
8	E24	Derrame inicial foi de 20ml e 8 aportes de 5ml	3
9	E24	Derrame inicial de 20ml e 8 aportes de 5ml	4

4.3 Resultados e discussão

4.3.1 Apresentação dos resultados

A curva granulométrica das esferas de vidro e a curva de pressão saturação do meio poroso podem ser vistas na Figura 4.5 e na Figura 4.6 respectivamente. A curva granulométrica indica um meio poroso muito regular com baixa variação do diâmetro das esferas que o compõem. Esta regularidade se reflete na curva de pressão saturação, na qual ao ser atingida a pressão de entrada de ar ocorre uma dessaturação rápida com pequena variação de pressão, o que é visto na Figura 4.6. Nesta figura também pode-se verificar o valor da pressão de entrada de aproximadamente 13,5cm e o valor da saturação residual de aproximadamente 18%. A regularidade da curva de pressão saturação demonstra também que o empacotamento foi eficaz, diminuindo consideravelmente a quantidade de ar aprisionado no meio.

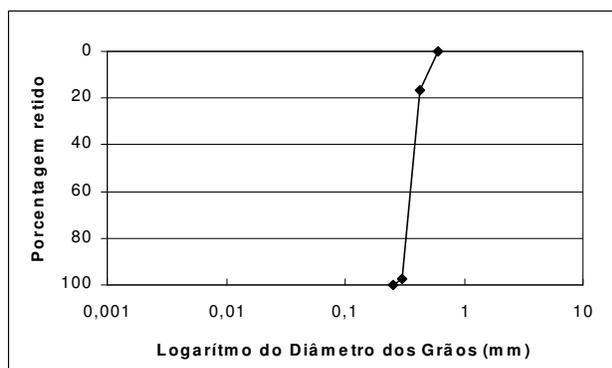


Figura 4.5. Curva granulométrica do meio poroso GB30-60

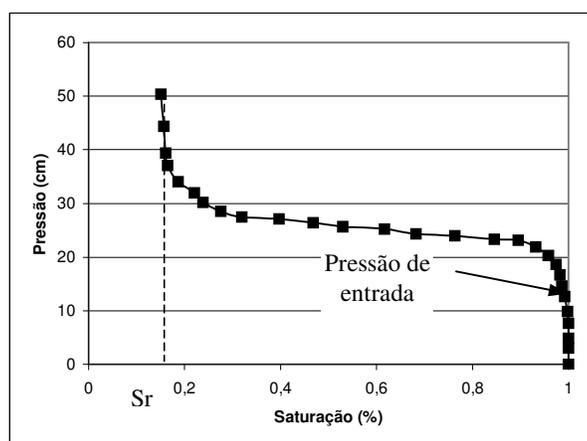


Figura 4.6. Curva de pressão saturação para meio poroso GB30-60

Em relação às propriedades das gasolinas, foram medidas a densidade e as tensões interfacial e superficial. Os valores medidos e que foram usados nas avaliações matemáticas com os dados gerados de espessura nestes experimentos podem ser vistos na Tabela 4.2. Os valores de tensão interfacial foram considerados como sendo invariantes. As composições e características das gasolinas usadas nos experimentos podem ser vistas no Anexo I.

Tabela 4.2. Características das gasolinas usadas nos experimentos

	Densidade (g/cm ³)	Tensão Interfacial (din/cm)	Tensão superficial (din/cm)
API	0,764	20,0	21,4
REFAP	0,743	16,0	25,5
REFAP c/ etanol 24%	0,755	10,1	24,7

Os resultados das leituras das espessuras dos 9 experimentos podem ser vistos nos gráficos da Figura 4.7 até a Figura 4.15. Os dados numéricos brutos podem ser vistos no Anexo II. Os gráficos apresentam, em forma de diagrama, as espessuras de produto e sua disposição. Cada gráfico representa um experimento com a leitura após cada injeção tendo sido designada por números, de forma que o número 1 representa a primeira leitura do experimento e assim sucessivamente. Cada leitura está representada no gráfico por duas barras, sendo a barra da esquerda com as leituras no meio e a barra da direita com as leituras do poço. A parte superior da barra representa a altura até a interface gasolina ar iniciando do topo do empacotamento e a parte inferior da barra representa a espessura de gasolina desde a interface gasolina/ar até a interface gasolina/água tanto para a barra que representa os fluidos no meio como para a que representa os fluidos no poço. Os gráficos permitem uma visão mais expedita dos níveis dos fluidos e de sua evolução de uma leitura para a seguinte e entre os vários experimentos.

No experimento 1 as leituras estenderam-se ao longo do período de 30 dias. Como pode ser visto na Figura 4.7, há uma variação das espessuras real e aparente devida à interferência da evaporação e da conseqüente modificação da densidade e tensão interfacial. Estas variações podem representar interferência significativa, impedindo a comparação dos níveis entre os eventos. A importância da evaporação pode ser verificada na diferença das espessuras real e aparente nos eventos 16 e 17, que estão separados por quatro dias e não apresentam aporte de gasolina entre um dia e outro e sofreram uma variação de níveis significativa.

Os experimentos 2 e 3, mostrados na Figura 4.8 e na Figura 4.9 apresentam um estacionamento da base da espessura aparente em torno da altura de 36cm, assim como um estacionamento também da base da espessura real em torno de 25cm. Nestes dois experimentos o aporte de gasolina produziu alterações apenas nos topos da espessura real e da espessura aparente.

A Figura 4.10, que traz os resultados do Experimento 4, mostra um progressivo abaixamento da base da espessura aparente e também da base da espessura real, entretanto nos eventos 3, 4 e 5 houve uma subida destas bases. Entre os eventos 5 e 6 há uma considerável diminuição da espessura real em função de uma retirada de produto do poço porque quase foi atingida a saturação da coluna por gasolina. Após a retirada há uma considerável diminuição da espessura real. Os eventos subseqüentes mostram novamente aumento de espessura real e aparente com um abaixamento sutil da base da espessura aparente.

A Figura 4.11 e a Figura 4.12, que trazem respectivamente os resultados dos Experimentos 5 e 6, mostram que a base da espessura aparente inicia com um valor no primeiro evento e baixa levemente no segundo evento mantendo este valor quase inalterado para os eventos seguintes. A altura desta interface tem um valor de aproximadamente 35cm no Experimento 5 e 36cm no Experimento 6. Estes 3 experimentos foram realizados em um único empacotamento, o mesmo ocorrendo com os 3 primeiros analisados. O comportamento das duas séries é muito similar, com o primeiro experimento do empacotamento apresentando uma variação maior da base da espessura aparente e os outros dois experimentos apresentando esta interface mais ou menos estacionada no valor mais baixo atingido no primeiro experimento do empacotamento. O mesmo comportamento pôde ser observado na base da espessura real. Todos os experimentos de 1 a 6 foram realizados com gasolina pura.

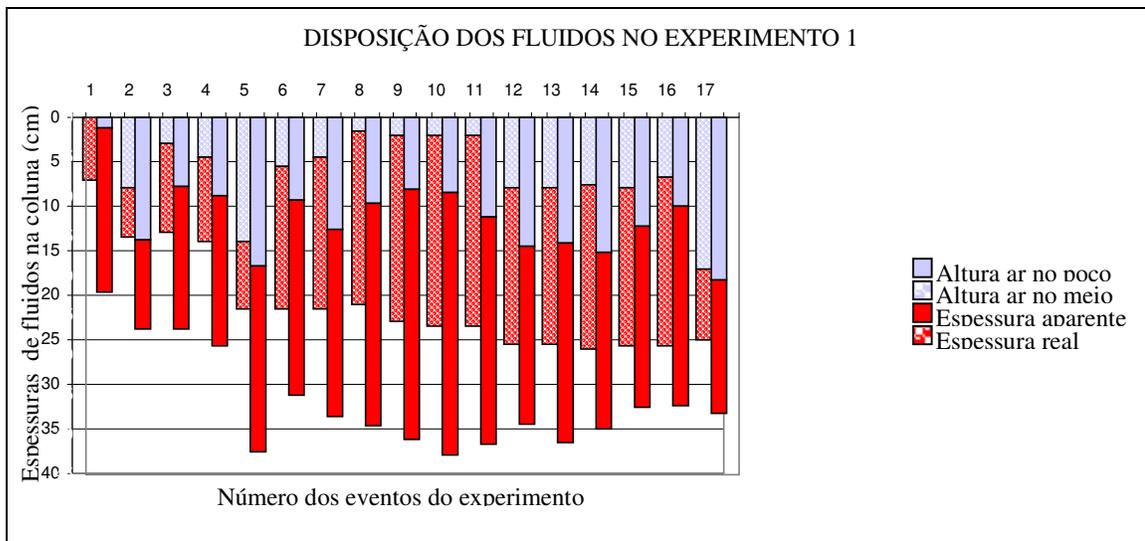


Figura 4.7. Resultados das leituras do experimento 1

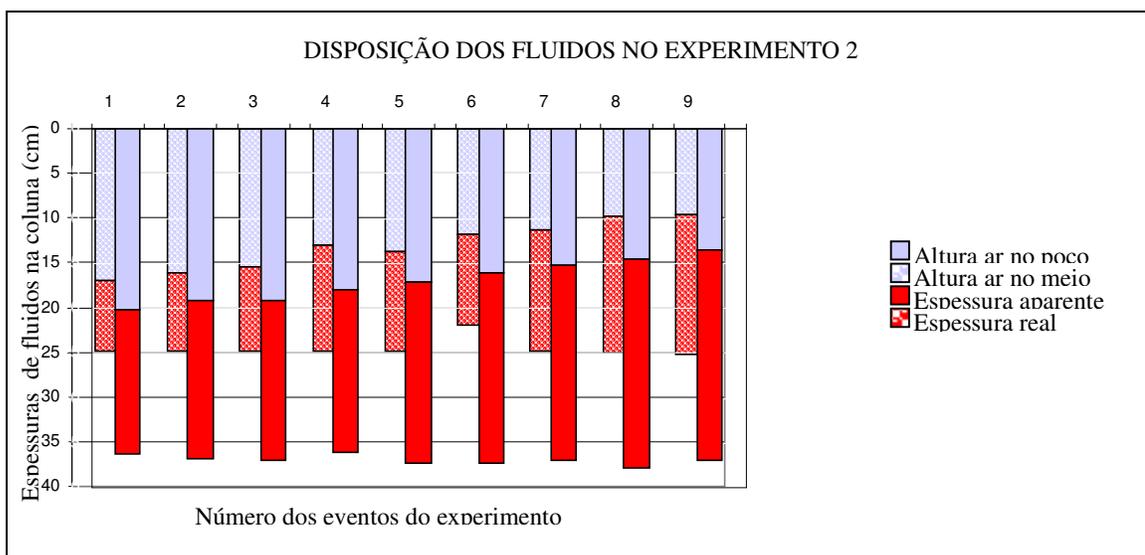


Figura 4.8. Resultados das leituras do experimento 2

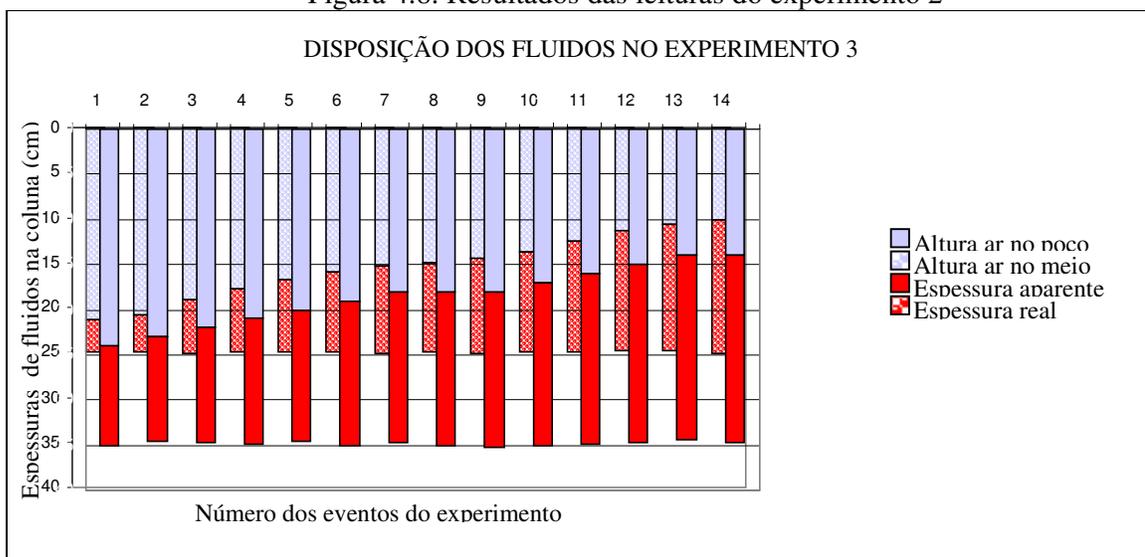


Figura 4.9. Resultados das leituras do experimento 3

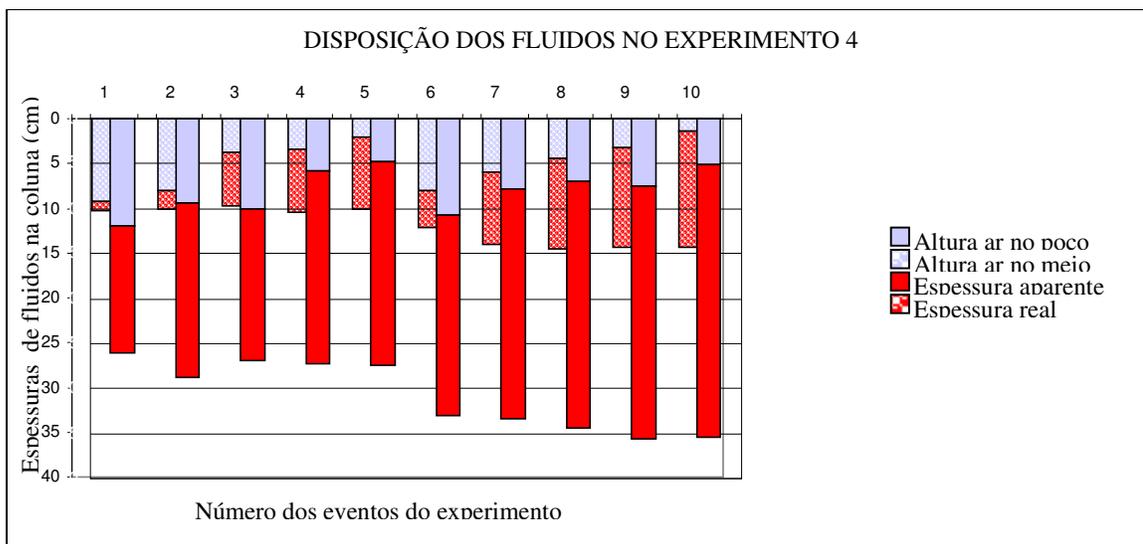


Figura 4.10. Resultados das leituras do experimento 4

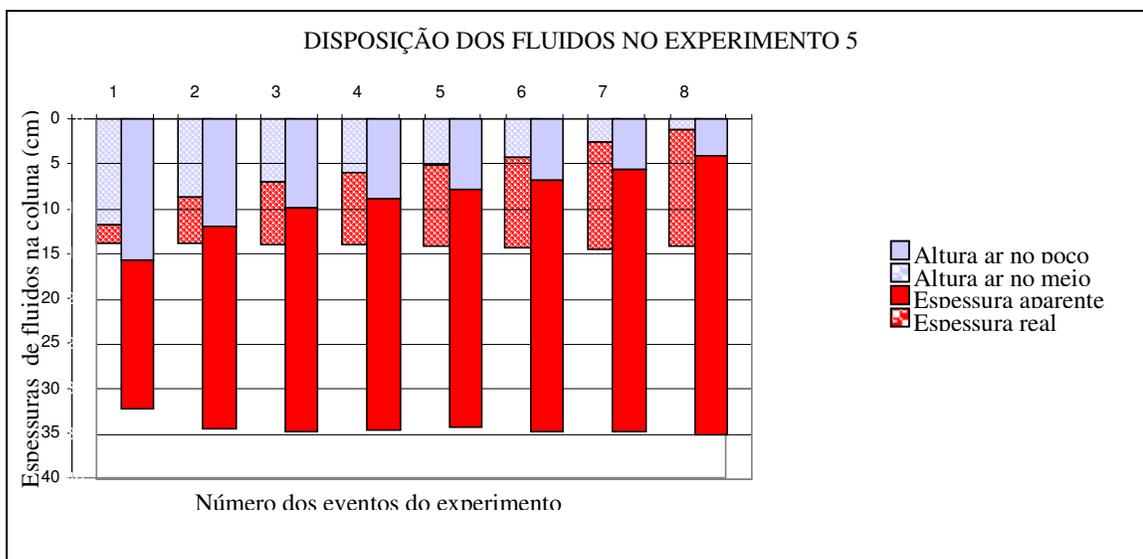


Figura 4.11. Resultados das leituras do experimento 5

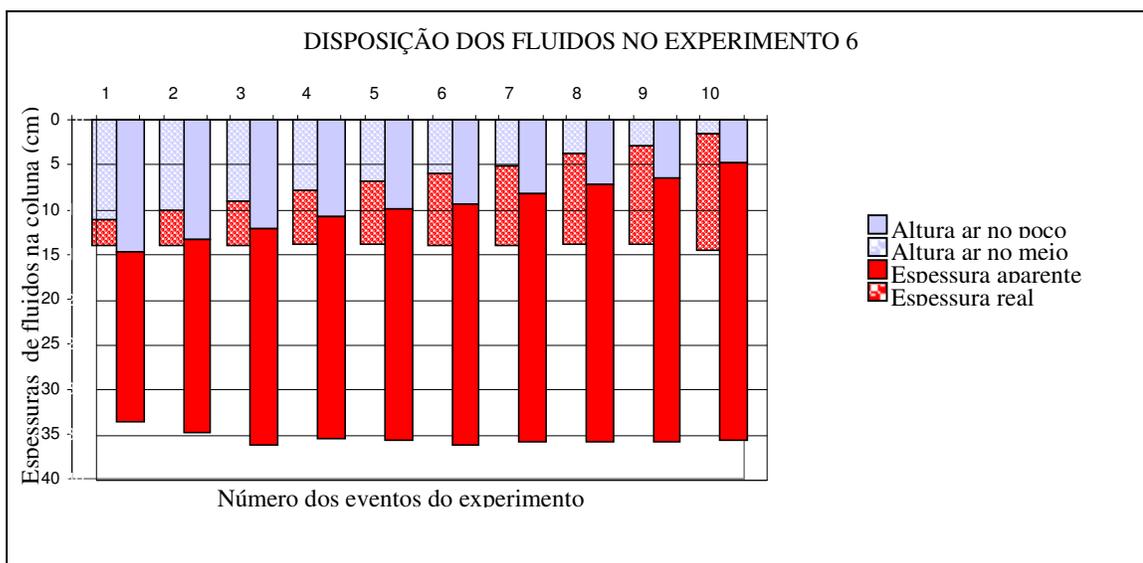


Figura 4.12. Resultados das leituras do experimento 6

A Figura 4.13 mostra o experimento 7, que foi realizado no mesmo empacotamento dos experimentos de 4 a 6 mas com gasolina E24. A primeira observação é que o evento 1 apresenta uma diferença de altura entre a base da espessura real que está acima do topo da espessura aparente. Apesar da diminuição desta diferença nos eventos seguintes ela permanece até o evento 6. Este comportamento parece incoerente porque os fluidos no meio e no poço deveriam estar interconectados. Nos experimentos seguintes foi dada atenção especial para verificação da ocorrência de fenômeno semelhante. No Experimento 7 foi verificada uma diminuição da espessura aparente nos primeiros eventos, com um aumento deste valor nos 2 últimos eventos.

Após o término do experimento a coluna foi deixada em observação e foi feita uma leitura 5 dias após. Os resultados mostraram o deslocamento para cima da base da espessura real.

Os experimentos 8 e 9 apresentaram os mesmos comportamentos do experimento 7, como pode ser visto na Figura 4.14 e na Figura 4.15, respectivamente. A base da espessura real não está em conexão com o topo da espessura aparente nos eventos iniciais passando a apresentar esta conexão a partir dos eventos intermediários. Após o estabelecimento de uma espessura aparente seu valor passa a diminuir nos eventos subseqüentes voltando a aumentar nos eventos finais, com a diferença que no experimento 7 esta altura no primeiro evento já estava estabelecida proveniente da gasolina pura do empacotamento do experimento 6. A verificação do mesmo comportamento nestes experimentos demonstra uma tendência dos experimentos realizados com E24. No Experimento 8, uma leitura foi feita 2 dias após seu término e os resultados mostraram um deslocamento para cima de 0,5cm da base da espessura real. No experimento 8 esta ascensão foi de 0,7cm medida 24 horas após o fim do experimento.

A subida da interface gasolina/água no meio poroso e no poço acontece em função da transferência de etanol da gasolina para a água e as conseqüentes alterações de volume de gasolina, das densidades da água e da gasolina e das tensões interfaciais. Esta transferência se dá de forma mais rápida no poço, havendo um descompasso entre a ascensão no meio e no poço. Outra observação importante é que, nos primeiros eventos dos experimentos com gasolina E24, a contaminação no meio se encontra acima da altura da interface gasolina ar no poço de monitoramento parecendo estarem desconectadas. Esta situação se reverte nos eventos intermediários de cada experimento. Isto também ocorre pela maior velocidade de transferência do etanol dentro do poço do que no meio.

Há uma diminuição progressiva da espessura aparente até o Evento 8, apesar de ter havido aporte de gasolina em todos os eventos. Na contaminação do meio poroso saturado com água pura por gasolina E24 vários fenômenos acontecem:

- a. o etanol é hidrofílico e vai migrar em grande proporção para a água, saindo da fase gasolina;
- b. a saída do etanol da gasolina acarreta diminuição do volume da fase gasolina;
- c. a saída do etanol da fase gasolina provoca uma diminuição da densidade desta fase;
- d. a saída do etanol da fase gasolina e concentração na água produz variações na tensão interfacial entre as duas fases, diminuindo-a;
- e. a migração do etanol para a água causa aumento do volume da fase água mas não de forma absoluta devido à não aditividade de volumes desta mistura.

A diminuição de densidade da gasolina e a diminuição de volume da gasolina contribuem no sentido de diminuir a espessura de gasolina. Já a influência da tensão interfacial não é tão simples de ser analisada. Entretanto, como esta transferência do etanol para a água ocorre também por difusão, as áreas das superfícies de contato são muito importantes, assim como a concentração do etanol nas fases dos fluidos vizinhas à interface. No meio poroso, a difusão deve dar-se no fluido que se localiza distribuído pela rede canais formada no meio poroso, o que aumenta a distância a ser percorrida pelo fluido e vai contribuir para uma difusão mais lenta. A tortuosidade demonstra esta propriedade do meio poroso. No poço de monitoramento, a transferência deve se dar mais rapidamente. Isto pode ser comprovado pelo fato da base da espessura real no meio poroso ter continuado a subir alguns centímetros após o término do experimento, o que foi observado, mas não pesquisado em maiores detalhes visto a interferência da evaporação dificultar as leituras em experimentos que durem mais de 24 horas.

Apesar de usar-se o termo difusão para designar a forma de transferência de massa, verificou-se no experimento do Capítulo 3 que no sistema gasolina-água-etanol agem outras forças além da difusão. O efeito Marangoni não pôde ser nitidamente percebido neste experimento com a coluna; assumindo-se a sua ocorrência nas interfaces nos poros, ele contribuiria com o aumento da taxa de transferência de etanol e causaria a instabilidade da superfície de contato entre os dois fluidos.

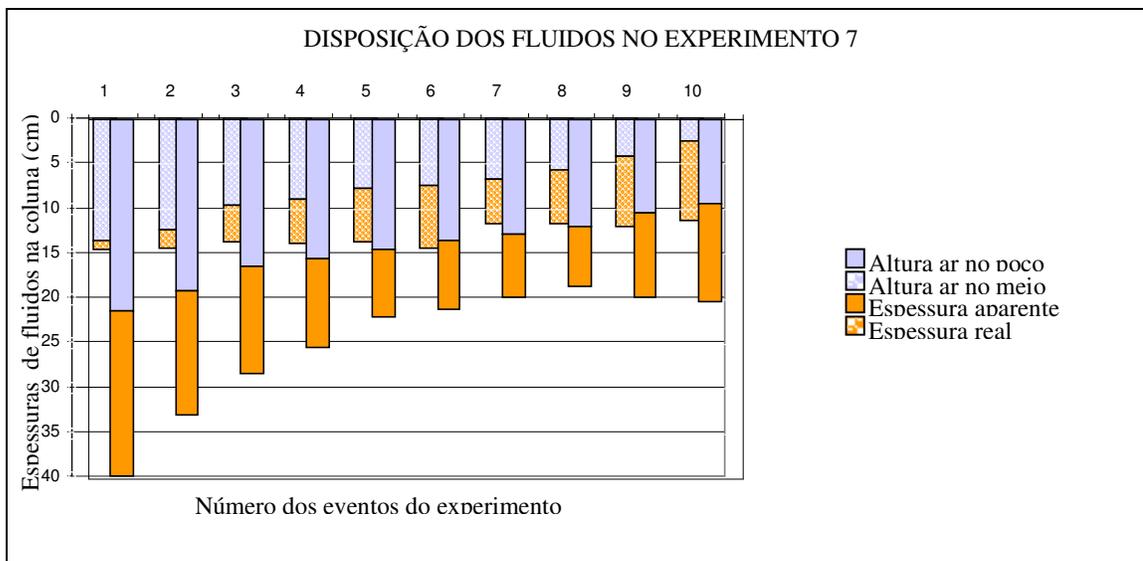


Figura 4.13. Resultados das leituras do experimento 7

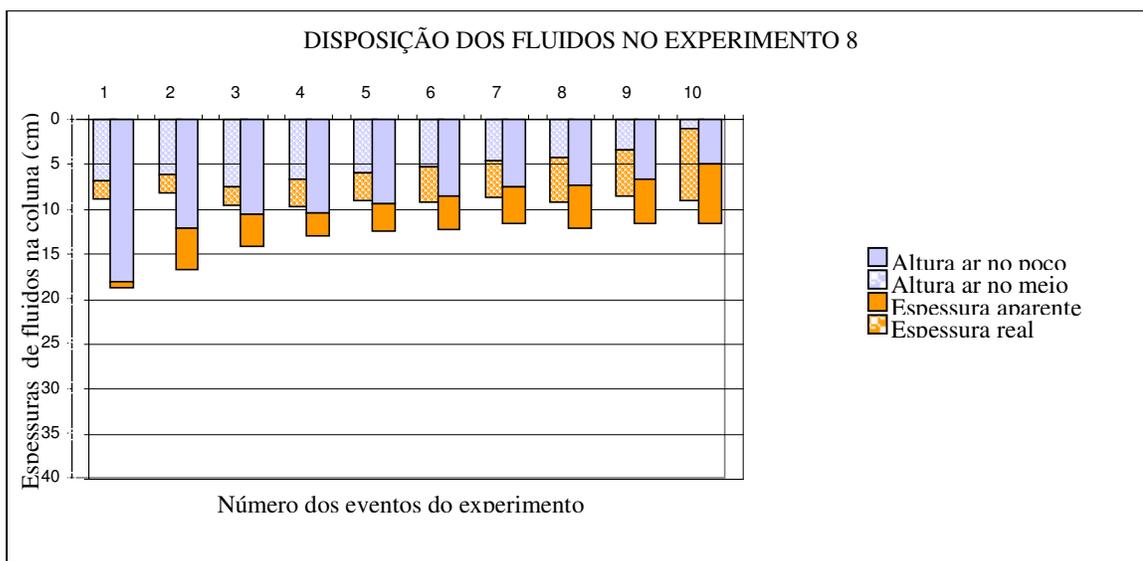


Figura 4.14. Resultados das leituras do experimento 8

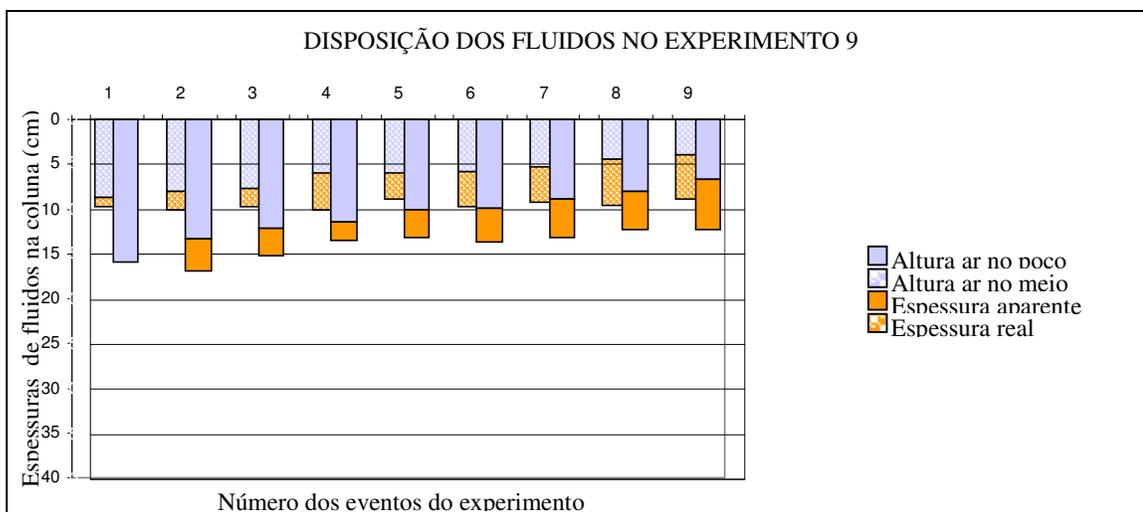


Figura 4.15. Resultados das leituras do experimento 9

Portanto o que pode ser concluído apenas a partir do comportamento das espessuras e das interfaces é que:

- Os experimentos com gasolina pura apresentam comportamento semelhante com o aumento progressivo das espessuras real e aparente em função de aportes de gasolina;
- Há um comportamento semelhante entre os primeiros experimentos realizados no empacotamento em que a base da espessura aparente apresenta valores variáveis;
- Os experimentos subseqüentes ao primeiro do empacotamento também apresentam comportamento semelhante com o estabelecimento da base da espessura aparente em torno de um valor mais ou menos fixo, o mesmo ocorrendo com base da espessura real;
- Os experimentos com E24 também apresentaram resultados semelhantes entre si, mas diferentes daqueles com gasolina pura;
- As espessuras real e aparente são consideravelmente menores nos experimentos com E24;
- Os primeiros eventos não apresentam conexão entre a base da espessura real e o topo da espessura aparente estando separados por uma distância que vai diminuindo à medida que mais E24 é adicionada ao sistema;
- Há uma tendência inicial de, depois de estabelecida espessura aparente, ocorrer uma diminuição desta espessura, mesmo com mais aporte de E24 no sistema;
- Após a diminuição inicial de espessura aparente ocorre um aumento nos eventos finais dos experimentos com E24;
- A transferência de etanol da E24 para a água é sentida mais rapidamente no poço de monitoramento do que no meio. Por este motivo ocorre a aparente desconexão da espessura real e da aparente. No início dos experimentos com E24. A tortuosidade e fato das interfaces de contato no meio poroso serem menores e dependerem também da difusão para se transferir causam este retardo de transferência no meio em relação ao poço;
- Os efeitos de Marangoni, verificados nos experimentos com as gotas no capítulo 3, não foram nitidamente percebidos nestes experimentos mas devem contribuir com o aumento da taxa de transferência do etanol.

- O efeito Marangoni também pode ser o responsável pelo não equilíbrio das espessuras, por ser um fenômeno perturbador e por causar turbulência e instabilidade da interface de contato ao nível do poro.
- A diferença verificada entre o Experimento 7 e os Experimentos 8 e 9, todos com gasolina E24, se deve ao fato do experimento 7 ser continuação do Experimento 6, inicialmente realizado com gasolina pura no mesmo empacotamento, sem limpeza.

4.3.2 Avaliação da posição do topo e da base das espessuras aparente e real e sua relação com as pressões capilares

Como pôde ser notado em todos os experimentos, há uma diferença de altura entre o topo da espessura real e aparente assim como há uma diferença entre a base das duas espessuras. Essas diferenças têm sido atribuídas à pressão capilar devida à interface gasolina- ar para a diferença entre os topos, e à pressão capilar devida à interface água-gasolina para a diferença entre as bases. Estas diferenças foram estudadas nos experimentos realizados e plotadas em gráficos. Um esquema com o significado destas variáveis pode ser visto na Figura 4.16 e os gráficos onde foram plotados seus valores na Figura 4.17. As curvas chamadas de Δ_{TOPO} referem-se à diferença entre os topos das espessuras real e aparente, as curvas denominadas Δ_{BASE} referem-se à diferença entre as bases das espessuras real e aparente e as curvas $\Delta_{\text{TOPOap-BASEr}}$ referem-se à porção em que há produto tanto no meio quanto no poço ou à diferença entre o topo da espessura aparente e a base da espessura real. Os gráficos foram construídos com relação ao volume de gasolina adicionado à coluna, assim, as ordenadas representam os volumes de gasolina acumulados e as abscissas representam as diferenças entre as alturas medidas em cada evento.

De acordo com a formulação que considera as pressões capilares, partindo-se do topo da contaminação e indo em direção à base tem-se inicialmente uma região completamente saturada de gasolina no meio poroso mas com pressões capilares menores que zero. Esta região deveria apresentar a mesma altura que a franja capilar entre gasolina e ar. Ao fim desta região encontra-se uma região em que há gasolina tanto no poço quanto no meio poroso. Nesta região a gasolina não se encontra sob pressão negativas no meio poroso. Continuando a descida termina a região saturada no meio e passa-se a uma região caracterizada por haver gasolina no poço e água no meio. Esta região deve ser do tamanho da altura capilar devida à gasolina-água.

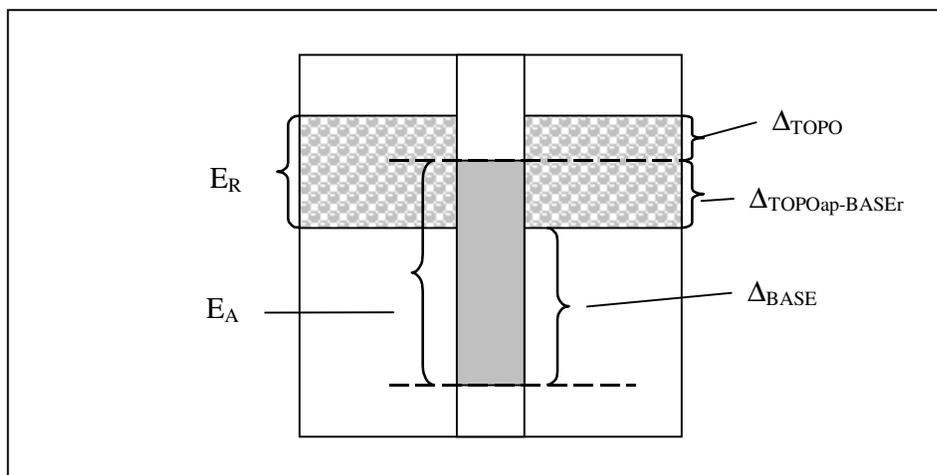


Figura 4.16. Desenho esquemático das espessuras e das diferenças entre topo e base da fase livre

O que pode ser notado dos gráficos é que para os experimentos com gasolina pura a diferença entre o topo das espessuras real e aparente (Δ_{TOPO}) e a diferença entre a base das espessuras (Δ_{BASE}) se mantêm quase constantes e paralelas à horizontal. No caso das diferenças entre o topo da espessura aparente e a base da espessura real ($\Delta_{TOPOap-BASEr}$) há uma tendência ascendente para todos os seis experimentos, indicando que a adição de gasolina produz um aumento nesta região mantendo as alturas atribuídas às pressões capilares praticamente constantes.

Foram ajustadas funções lineares aos dados para verificar as suposições de Δ_{TOPO} e Δ_{BASE} quase constantes e $\Delta_{TOPOap-BASEr}$ com variação linear. As equações dos ajustes podem ser vistas na Tabela 4.3 em que observam-se inclinações das retas ajustadas para Δ_{TOPO} e Δ_{BASE} com valores muito baixos (menores que 0,03) demonstrando retas quase horizontais. Para as inclinações das retas $\Delta_{TOPOap-BASEr}$ foram encontrados valores que variam de 0,15 a 0,25, exceto para o primeiro experimento. Esta inclinação positiva das retas mostra que, na medida em que mais gasolina é acrescentada ao experimento, há um aumento de espessura da região que apresenta gasolina tanto no meio quanto no poço ($\Delta_{TOPOap-BASEr}$) já que as extremidades se mantêm mais ou menos constantes. No primeiro experimento de cada empacotamento há uma oscilação maior das diferenças entre os eventos. Este comportamento demonstra que, depois do primeiro experimento, quando a gasolina é purgada para início dos experimentos seguintes, há menos flutuação das espessuras, o que deve estar relacionado com

a histerese, o aprisionamento de fluidos e a saturação residual, uma vez que no primeiro experimento estes elementos ainda não estão presentes.

No caso das espessuras de fase livre com gasolina E24 o comportamento das espessuras e das interfaces se mostrou diferente. Analisando os gráficos dos Experimentos 7, 8 e 9 da Figura 4.17, verifica-se que as curvas Δ_{TOPO} e Δ_{BASE} , que representam as alturas capilares, apresentam um comportamento descendente nas primeiras leituras tendendo para uma constante. Este comportamento foi verificado nos experimentos 8 e 9. O comportamento descendente das curvas nos experimentos é devido à transferência de etanol da gasolina para a água o que atua de duas formas, diminuindo a tensão interfacial entre as fases e diminuindo o volume de fase gasolina o que faz com que as interfaces nos dois meios fiquem mais próximas.

A análise das retas ajustadas e seus coeficientes (Tabela 4.3) demonstra que as retas Δ_{TOPO} , Δ_{BASE} apresentam inclinação negativa, já que seus valores diminuem com o aumento de volume de gasolina E24. No experimento 7, a curva Δ_{TOPO} se manteve quase constante, como se observou nos experimentos com gasolina pura, porque este experimento foi realizado no empacotamento que foi contaminado inicialmente com gasolina pura.

Todos os experimentos com gasolina E24 demonstraram uma curva de $\Delta_{\text{TOPOap-BASEr}}$ ascendente. Esta curva representa a região em que existe gasolina tanto no meio quanto no poço e a inclinação positiva da reta indica que o valor do parâmetro aumenta na medida em que há aumento do volume de gasolina. Entretanto, este aumento não é linear como ocorreu nos experimentos com gasolina pura. A tentativa de ajuste de uma função logarítmica apresentou sempre uma melhora no ajuste de todas as curvas dos experimentos com gasolina E24 em especial para as curvas Δ_{TOPO} e Δ_{BASE} . Este melhor ajuste da curva logarítmica deve estar relacionado com o tipo de equação para a transferência de massa no sistema que merece ser melhor investigado posteriormente.

Calculou-se as pressões capilares média para a gasolina e o ar e o meio poroso em questão, que podem ser vistas na Tabela 4.4. Foram usados os dados da Tabela 4.2 e diâmetro médio do meio poroso igual a 0,021cm. O diâmetro médio do meio poroso foi encontrado com base na curva de pressão saturação para água (Figura 4.6) e a altura capilar de 13,5. Comparando estes valores com as médias dos valores de (Δ_{TOPO}) verificou-se que o valor calculado é bem maior do que o obtido com os dados do experimento para as gasolinas puras. No caso da E24 o mesmo comportamento foi verificado exceto que a diferença entre o valor calculado e o medido foi menor que no caso das gasolinas puras.

Quanto às médias das diferenças entre as bases das espessuras real e aparente, os valores obtidos dos experimentos podem ser vistos na Tabela 4.4 na coluna Δ_{BASE} , os valores

calculados podem ser vistos na mesma tabela na coluna da direita. Estes valores também são bastante diferentes das médias das diferenças entre as interfaces encontradas nos experimentos levando ao questionamento da suposição de que as diferenças das alturas das interfaces não está relacionada diretamente com as pressões capilares.

Estas avaliações levam a concluir que a diferença entre os topos e as bases das espessuras não são causadas somente pelas pressões capilares devidas aos pares de fluidos, apesar de certamente estarem relacionadas a elas. Desta forma não se pode usar nas formulações matemáticas a relação entre as diferenças dos topos ou das bases de forma isolada e igualar com as alturas capilares devidas ao par de fluidos da interface.

Tabela 4.3. Equações ajustadas para as diferenças de altura medidas entre poço e meio poroso.

	Δ_{BASE}	R^2	$\Delta_{TOPOap-BASEr}$	R^2	Δ_{TOPO}	R^2
1	$y = -0,006x + 15,8$	0,01	$y = 0,057x - 0,26$	0,48	$y = 0,017x + 4,06$	0,15
2	$y = 0,028x + 11,1$	0,09	$y = 0,160x + 1,18$	0,82	$y = 0,026x + 2,84$	0,28
3	$y = -0,001x + 9,9$	0,016	$y = 0,151x - 1,47$	0,97	$y = 0,016x + 2,16$	0,64
4	$y = 0,083x + 14,3$	0,71	$y = 0,163x - 4,81$	0,77	$y = 0,009x + 2,55$	0,01
5	$y = 0,032x + 18,7$	0,38	$y = 0,255x - 6,36$	0,99	$y = -0,018x + 3,81$	0,43
6	$y = 0,026x + 20,2$	0,24	$y = 0,208x - 4,45$	0,90	$y = 0,0028x + 3,09$	0,03
7	$y = -0,278x + 23,7$	0,62	$y = 0,145x - 7,55$	0,80	$y = -0,013x + 7,05$	0,20
	$y = -12,7\text{Ln}(x) + 58,7$	0,77	$y = 3,65 \ln x - 6,67$	0,88	$y = -0,7\text{Ln}(x) + 9,06$	0,32
8	$y = -0,130x + 10,3$	0,66	$y = 0,220x - 9,91$	0,8	$y = -0,106x + 8,8$	0,38
	$y = -5,9\text{Ln}(x) + 26,2$	0,79	$y = 9\text{Ln}(x) - 33,7$	0,88	$y = -4,8\text{Ln}(x) + 22,2$	0,50
9	$y = -0,089x + 7,9$	0,74	$y = 0,18x - 8,5$	0,94	$y = -0,08x + 7,9$	0,81
	$y = -3,3\text{Ln}(x) + 16,7$	0,77	$y = 6,8\text{Ln}(x) - 26,1$	0,85	$y = -3,2\text{Ln}(x) + 16,4$	0,85

Tabela 4.4. Média das diferenças de alturas ente meio e poço de monitoramento (cm).

Exp.	Δ_{TOPO}		$\Delta_{TOPOap-BASEr}$		Δ_{BASE}		Altura capilar calculada		
	Média	Desv. padrão	Média	Desv. padrão	Média	Desv. padrão		(gasolina-ar)	(gasolina-água)
1	6,6	2,4	8,2	4,5	14,9	2,8	API	5,2	21,8
2	3,9	0,6	7,6	2,4	12,2	1,2			
3	3,0	0,4	6,4	3,1	9,8	0,2			
4	3,0	1,4	3,9	3,7	18,8	1,9	REFAP	6,6	12,1
5	2,9	0,4	6,3	2,8	20,2	0,7			
6	3,2	0,2	4,39	3,1	21,4	0,8			
7	6,4	0,5	1,7	0,5	11,4	6,0	E24	6,3	7,9
8	4,3	2,5	0,98	3,7	4,4	2,5			
9	4,5	1,3	1,4	2,5	4,4	1,4			

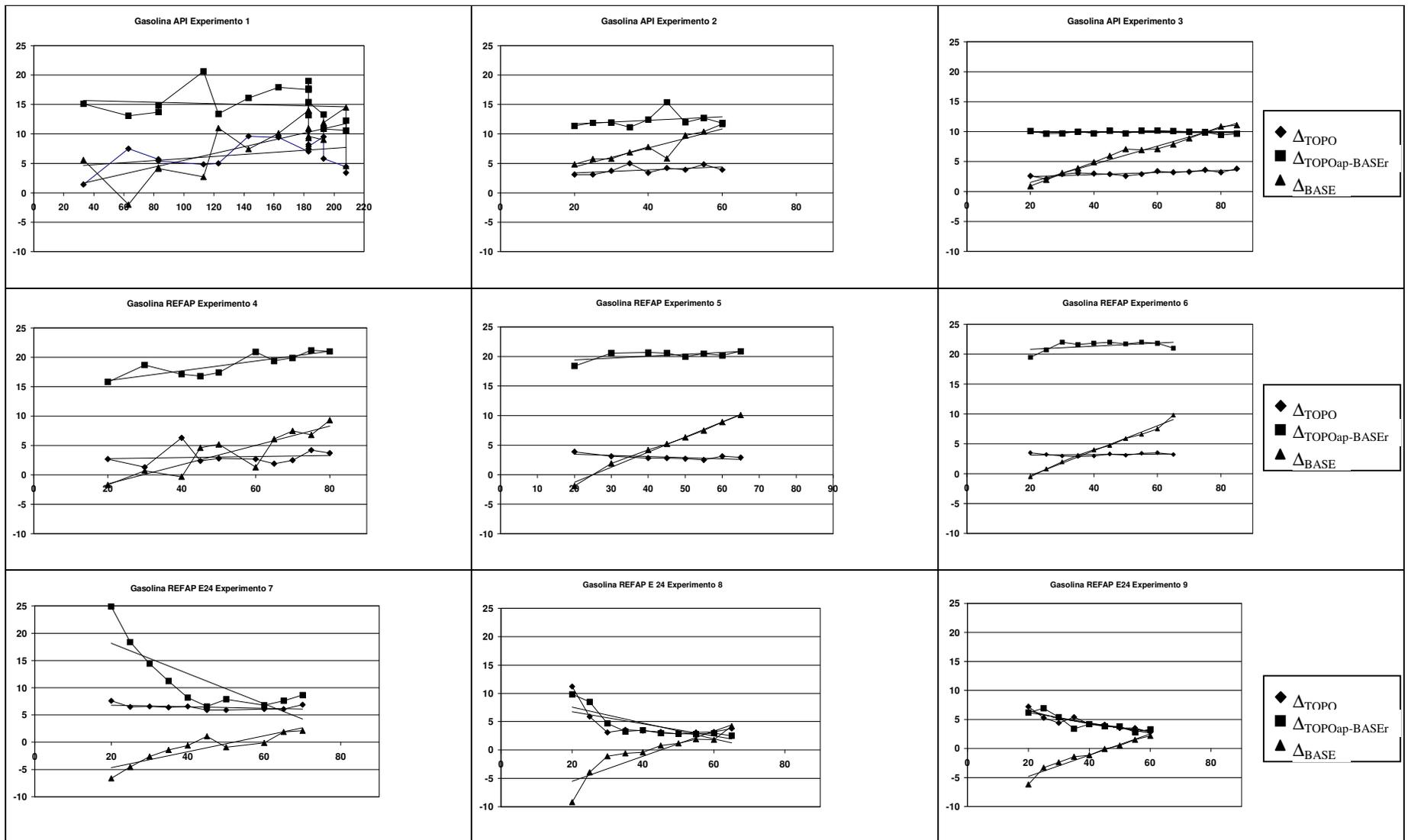


Figura 4.17. Diferença entre as alturas das interfaces gasolina/ar e gasolina/água no meio e no poço de monitoramento

4.3.3 Formulação do modelo conceitual para relacionar espessuras real e aparente

A análise da localização das interfaces demonstrou que a altura capilar não é exatamente igual à diferença das alturas do topo e da base das espessuras real e aparente. Entretanto, sabe-se que as pressões capilares têm grande influência na diferença entre as espessuras de produto em uma contaminação no meio poroso. Desta forma, sendo o sistema hidrostático e composto de um poço de diâmetro não capilar e de meio poroso em que as forças capilares predominam, e ainda estando os fluidos ligados fisicamente, uma relação hidrostática deve possibilitar a relação entre as espessuras real e aparente. Esta relação hidrostática deve considerar as pressões capilares advindas da relação entre o meio poroso e as interfaces entre os fluidos (gasolina-ar e água-gasolina). Desta maneira um modelo conceitual baseado nestas premissas é descrito a seguir para ser testado com os dados experimentais.

Na concepção do modelo foi considerado que a diferença básica entre as espessuras de produto no meio e no poço se deve à presença da pressão capilar no meio poroso, uma vez que os fluidos estão interconectados, e à diferença de densidade entre os fluidos. O modelo conceitual representativo da situação, que pode ser visto na Figura 4.18, considerou fluidos estáticos e equilibrados.

A equação (4.1) foi desenvolvida com base no modelo conceitual adotado. O desenvolvimento desta equação baseou-se no mesmo princípio de equilíbrio dos fluidos em um manômetro em forma de U, no qual os fluidos ficam em alturas diferentes nas duas colunas em função do peso dos fluidos, que é gerado pela diferença de densidades. Entretanto, no caso do modelo conceitual considerou-se que uma das colunas do U estaria preenchida também por meio poroso, que apresenta pressão capilar. Pelo princípio de Pascal aplicado aos manômetros foi montada a equação (4.1), adotando-se a interface água gasolina como referência. Dentro do poço as pressões se devem apenas à coluna de gasolina. Já no meio poroso, as pressões existentes são a da água, a da espessura de gasolina e as pressões capilares que surgem nas interfaces água-gasolina e gasolina-ar.

Desta forma as pressões capilares e a ascensão capilar do fluido foram inseridas na equação mas não de forma absoluta, ou seja, não considerando que a diferença entre os topos ou entre as bases é igual à ascensão capilar que já foi mostrado na seção anterior não ser uma boa aproximação para os dados experimentais obtidos. O uso do princípio de Pascal permite inserir estas influências das ascensões capilares mas dentro do somatório das forças agindo nos fluidos.

As pressões capilares que aparecem na equação (4.1) foram determinadas pela equação de Young mostrada em (4.2) para o par de fluidos gasolina-ar e em (4.3) para o par de fluidos gasolina-água.

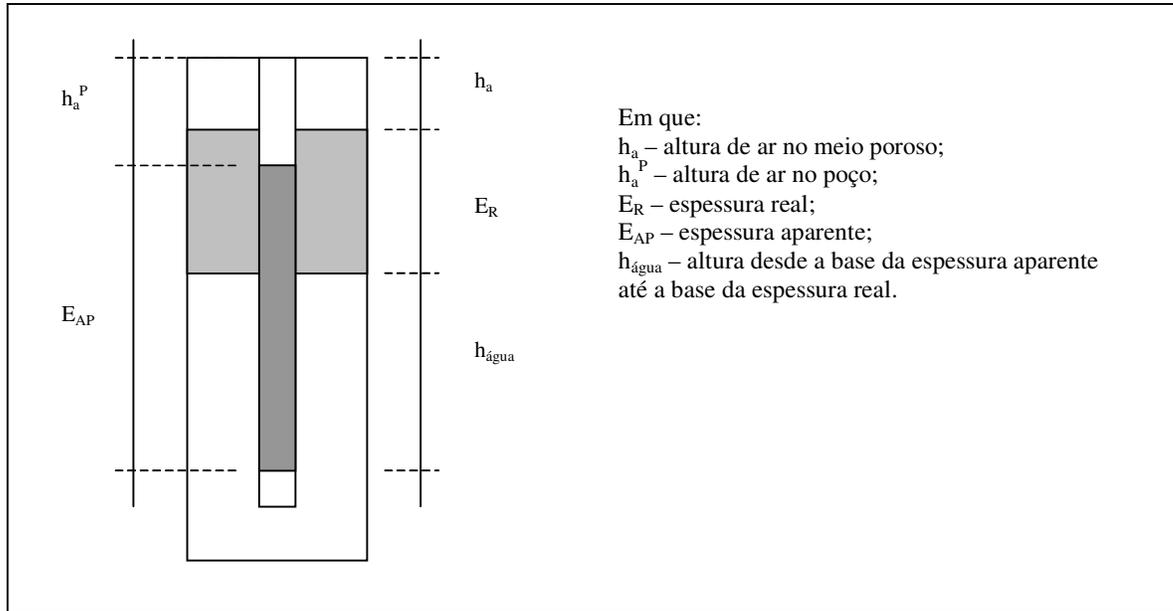


Figura 4.18. Modelo Conceitual adotado para relacionar espessuras real e aparente

$$\rho_G \cdot g \cdot E_{AP} + (HE - h_a^p - E_{AP}) \rho_w \cdot g = (HE - h_a - E_R) \cdot \rho_w \cdot g - P_c^{WG} + \rho_G \cdot g \cdot E_R - P_c^{GA} \quad (4.1)$$

$$P_c^{GA} = \frac{4 \cdot \sigma_{GA} \cdot \cos \theta_{GA}}{D} \quad (4.2)$$

$$P_c^{WG} = \frac{4 \cdot \sigma_{WG} \cdot \cos \theta_{WG}}{D} \quad (4.3)$$

Em que:

- ρ_w – massa específica da água;
- ρ_G - massa específica da gasolina;
- P_c^{WG} - Pressão capilar água-gasolina;
- P_c^{GA} - Pressão capilar gasolina-ar;
- g - aceleração da gravidade;
- HE – altura do empacotamento na coluna de vidro.
- σ_{WG} - Tensão interfacial água gasolina;
- σ_{GA} - Tensão interfacial gasolina ar;
- θ_{WG} - Ângulo de contato entre água e gasolina;
- θ_{GA} - Ângulo de contato entre gasolina e ar;
- D - Diâmetro efetivo do meio poroso.

4.3.3.1 Análise de sensibilidade da equação do modelo conceitual

Foi feita uma análise dos termos da equação proposta como modelo conceitual para verificar quais os termos apresentam maior sensibilidade às variações e assim poder medir qual a influência dos parâmetros no ajuste da equação. A análise de sensibilidade foi feita através da comparação entre os termos “poço” e “meio”. O termo poço é composto da espessura aparente e da altura de água da base da coluna de vidro até a base da espessura aparente. O termo meio é composto, além da espessura real e da altura de água no meio desde a base da coluna até a base da espessura real, também das pressões capilares resultantes do contato entre gasolina e ar e gasolina e água. O bom ajuste da equação pressupõe que os dois termos sejam iguais. Assim a diferença entre eles foi considerada como sendo o erro percentual ao ser dividido pelo valor do termo poço. Cada parâmetro da equação foi variado considerando os limites físicos aplicáveis a cada um deles. A variação do parâmetro foi considerada como sendo a diferença entre o valor inicial que fornece um resultado de erro zero entre os termos poço e meio e o valor aplicado nas sucessivas variações dividido pelo valor inicial, sendo assim também uma diferença percentual. A variação do parâmetro e a variação produzida nos termos da equação foi plotada nos gráficos da Figura 4.19.

O primeiro parâmetro variado foi a tensão interfacial que não mostrou grande variação no resultado da equação visto que uma variação de 50% do parâmetro produziu uma variação de menos de 1% no erro percentual da equação conceitual. Foi possível ajustar uma reta à relação entre as duas diferenças com resultado de ajuste perfeito com R^2 igual à unidade. O parâmetro tensão superficial mostrou interferência ou pouco maior. A variação de 40% no parâmetro apresentou variação de 7% nos termos da equação.

O parâmetro densidade da água para uma variação de 18% no parâmetro produziu variação de 10% na equação. Apesar desta variação ser maior que a variação produzida pelos outros dois parâmetros a densidade da água é um parâmetro que praticamente não varia no sistema. O parâmetro densidade da gasolina apresentou para uma variação de 10% no parâmetro a variação de aproximadamente 3% na equação. A densidade da gasolina entretanto, diferentemente da densidade da água é um parâmetro que varia mais frequentemente em função da progressiva evaporação da gasolina o que a torna mais densa com o passar do tempo da contaminação e também à variação da densidade produzida pela migração do etanol da fase gasolina para a fase água.

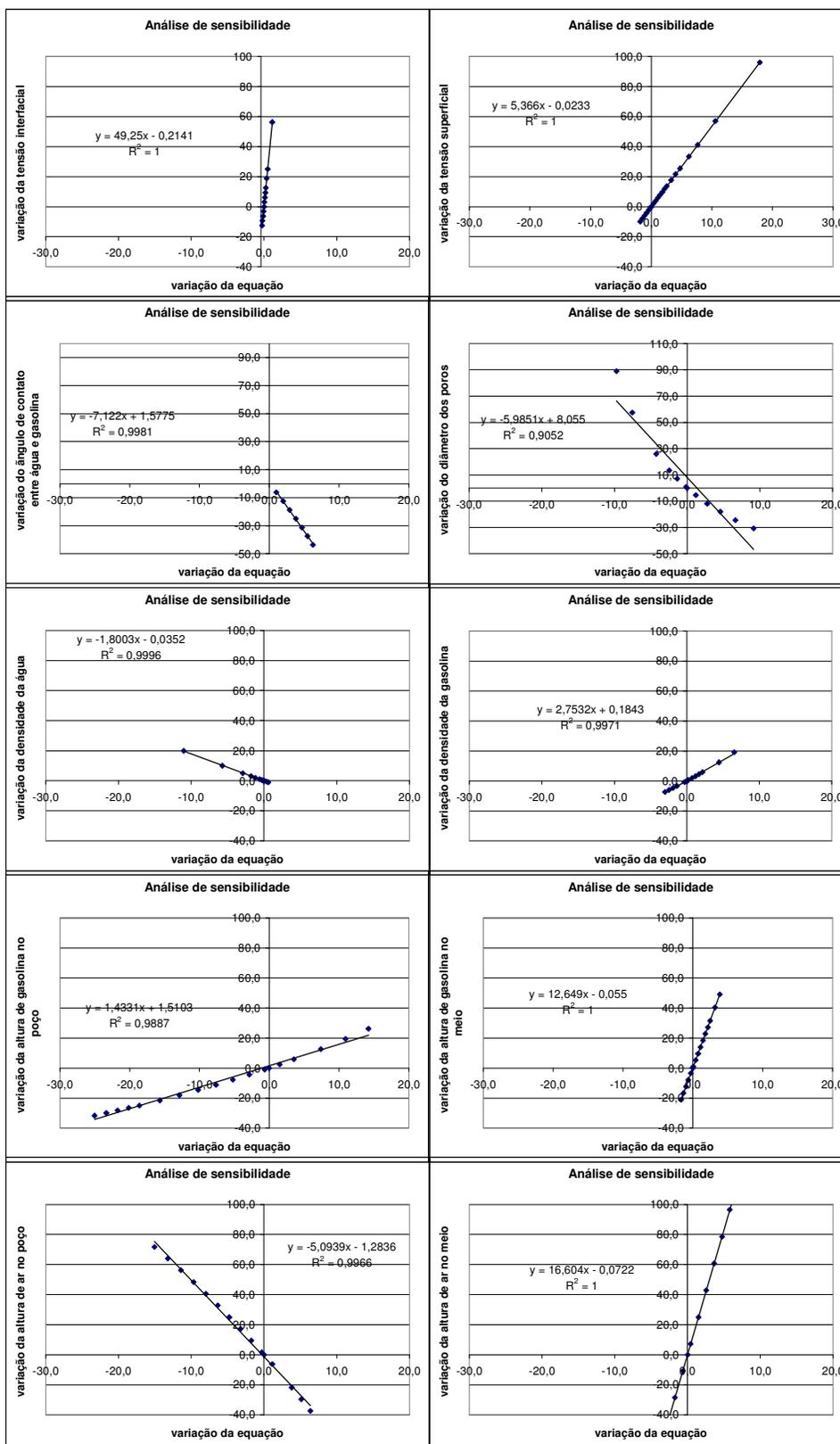


Figura 4.19. Gráficos da análise de sensibilidade com erros produzidos na equação do modelo conceitual em função da variação dos parâmetros.

A variação do parâmetro diâmetro dos poros produziu para uma variação de 50% do parâmetro uma variação de 10% na equação. A plotagem dos pontos mostra que a relação entre as diferenças da equação e do parâmetro não se ajusta linearmente o que pode ser comprovado através da Equação (4.1): o termo D (diâmetro dos poros) é o divisor de uma das parcelas da equação.

O ângulo de contato entre água e gasolina apresenta uma variação de 10% na equação para uma variação de 70% no parâmetro. A relação entre as diferenças também não foi totalmente linear.

A variação da espessura real produziu para quase 120% de variação no parâmetro uma variação de apenas 10% na equação. Já a variação da espessura aparente produziu uma variação bem maior. Para 17% de variação no parâmetro obteve-se uma variação de aproximadamente 10% na equação.

A altura de ar no meio é uma variável inserida na equação mas que apresenta muita dificuldade de ser medida em situações reais de campo. Sua inserção na equação deveu-se a uma impossibilidade de situar as alturas de fluido, umas em relação às outras, sem considerar as alturas de ar no meio e no poço. A sensibilidade da altura de ar no poço não foi tão baixa como a altura de ar no meio, sendo necessário para a variação de 10% na equação uma variação de 48% no parâmetro. Para o caso da altura de ar no meio, para obter a mesma variação na equação seria necessária uma variação de 160% no parâmetro indicando uma sensibilidade muito baixa.

Assim os parâmetros que mostraram maior sensibilidade na equação foram a espessura aparente seguida da densidade da água e da densidade da gasolina. Como a variação da densidade da água não é muito significativa nos sistemas naturais, o parâmetro que causa maior variação na equação possivelmente é a densidade da gasolina. A sensibilidade à espessura aparente é um fator preocupante visto que este parâmetro, como já discutido anteriormente, sofre influências mais rápidas da transferência de massa e também da variação de densidade da gasolina.

Os parâmetros que demonstraram menor sensibilidade na equação foram a tensão interfacial, a altura de ar no meio e a altura de produto no meio. A baixa variação em relação à tensão interfacial é bastante positiva visto que houve dificuldade em efetuar sua medição e também por apresentar grande variação com relação aos fenômenos de interface estudados no capítulo 3.

4.3.3.2 Ajuste dos dados ao modelo conceitual

Alguns parâmetros tiveram que ser calculados para permitir o ajuste da equação aos dados coletados no experimento. O diâmetro efetivo usado nas equações foi calculado como mencionado anteriormente no item 4.3.1, o valor usado foi de 0,0212cm. Na equação de pressão capilar aplicada aos pares de fluidos gasolina/ar e gasolina/água, as tensões interfaciais foram medidas para cada gasolina diferente foram apresentadas na Tabela 4.2.

O ângulo de contato da gasolina com o ar foi considerado como sendo igual a zero e o ângulo de contato da gasolina com a água inicialmente também foi considerado como sendo igual a zero. O ângulo de contato igual a zero caracteriza um meio poroso e um par de fluidos em que um dos fluidos é perfeitamente molhante. Quando o ar é um destes fluidos, é esperado que o líquido seja mais molhante do que o ar e, desta forma, o ângulo de contato igual a zero seja verificado. No caso de dois líquidos, como é o caso da gasolina e da água, para a maioria dos meios porosos a água é o molhante mas não de forma tão perfeita quanto no caso do ar e o ângulo de contato pode vir a ser maior do que zero. Há casos extremos em que o óleo é molhante, o que caracterizaria um ângulo de contato próximo a 90 graus. Powers e Tamblin (1995) reportam casos em que esta situação se verifica. Aliado a estas observações, o fato da equação ter demonstrado baixa sensibilidade à variação do ângulo de contato levou a cogitar a possibilidade desta variável ser usada como parâmetro ajuste da equação aos dados experimentais. Assim foi analisado qualitativamente o ângulo de contato através de um experimento com micromodelo de vidro.

A Figura 4.20 mostra uma foto de um canal do micromodelo cheio de água isolado por gasolina em suas extremidades. Pode-se notar a curvatura das interfaces água/gasolina. Em sistemas em que uma fase é fortemente não molhante o ângulo de contato desta fase com o sólido deve ser igual a 0. Se a gasolina fosse realmente não molhante e conseqüentemente a água seria fortemente molhante o ângulo de contato entre a gasolina e o sólido medido na superfície sólida e no menisco entre os dois fluidos deveria ser próximo de zero graus, ou seja, o menisco deveria apresentar uma concavidade muito pronunciada de forma a ficar praticamente paralelo à parede do canal. Esta situação foi verificada em quase todos os pontos de contato entre os dois fluidos na Figura 4.20 mas não foi na parte inferior esquerda do menisco mostrado no centro da figura. Esta observação leva a concluir que desvios pequenos do ângulo de contato podem ocorrer no meio poroso em questão e portanto o ângulo de contato pode servir de parâmetro de ajuste da equação do modelo conceitual.

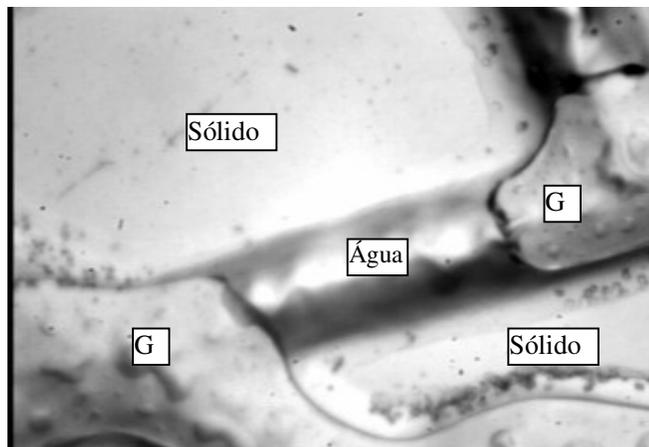


Figura 4.20. Foto de micromodelo com um canal de água cercado por gasolina

A avaliação da qualidade do ajuste da equação (4.1) foi feita separando-se os termos relativos ao poço de monitoramento e ao meio poroso. O termo à direita da igualdade foi chamado de “poço” e o termo da esquerda de “meio”. Pela concepção do modelo, estes termos são uma soma de pressões hidrostáticas. A diferença entre os dois termos foi chamada de δ (%) e mede a diferença percentual entre eles calculada como: $[(\text{termo poço} - \text{termo meio}) \times 100 / \text{termo poço}]$. Se o modelo apresentar boa capacidade de representação da situação criada no experimento, estes dois termos devem ser iguais e δ deve se aproximar de zero.

Os resultados dos erros calculados para o ajuste da equação (4.1) estão mostrados na Figura 4.21. Neste gráfico pode-se ver o valor do erro percentual no eixo das abscissas e no eixo das ordenadas a plotagem seqüencial de cada evento de cada experimento. Cada curva da figura representa uma pressão capilar usada no ajuste. Os valores numéricos dos ajustes podem ser vistos no Anexo II. As linhas tracejadas verticais mostram o início e o término de cada experimento. Os eventos de todos os experimentos foram numerados seqüencialmente começando com a primeira leitura do Experimento 1 até a última leitura do Experimento 9.

Pode-se perceber que o comportamento do erro segue um certo padrão. Os experimentos 1, 2, e 3 foram realizados no mesmo empacotamento, da mesma forma aconteceu com os experimentos 4, 5, 6 e 7. Os experimentos 8 e 9 foram realizados em empacotamentos diferentes. Os experimentos 7, 8 e 9 foram realizados com E24 e o restante com gasolina pura.

Os primeiros experimentos com gasolina pura realizados em cada empacotamento apresentam um comportamento oscilante do erro, com valores altos e baixos alternados. Os

experimentos 8 e 9, que também representam primeiros experimentos dos empacotamentos, não apresentaram tal variação. Este comportamento pode ser explicado pela presença do etanol na gasolina e sua tendência em migrar para a água. Esta migração produz tensões interfaciais cada vez mais baixas e promovem uma variação das espessuras de produto bastante significativa no início do experimento, tendendo depois à estabilidade. Como a equação do modelo conceitual não prevê nenhum tipo de variação nas pressões capilares em função da transferência de massa e estas quantidades acompanham o termo meio que apresenta transferência mais lenta, ao subtrair o termo meio do termo poço para calcular o erro percentual o termo poço reflete a variação mais rapidamente afastando o valor de δ de zero.

Na Figura 4.21 pode-se ver também como ficaria o ajuste da equação do modelo conceitual com um ângulo de contato entre o par de fluido gasolina-água alterado para 36° . Esta alteração translada a curva dos erros de um valor variável para cada experimento o que pode melhorar o ajuste se o erro percentual for positivo, no caso de erros negativos esta translação afastaria a curva ainda mais do eixo ordenado igual a zero. No caso dos experimentos com gasolina E24 não se observa esta translação em direção ao eixo x porque como as tensões interfaciais são mais baixas os termos pressão capilar apresentam menor influência no resultado final da equação.

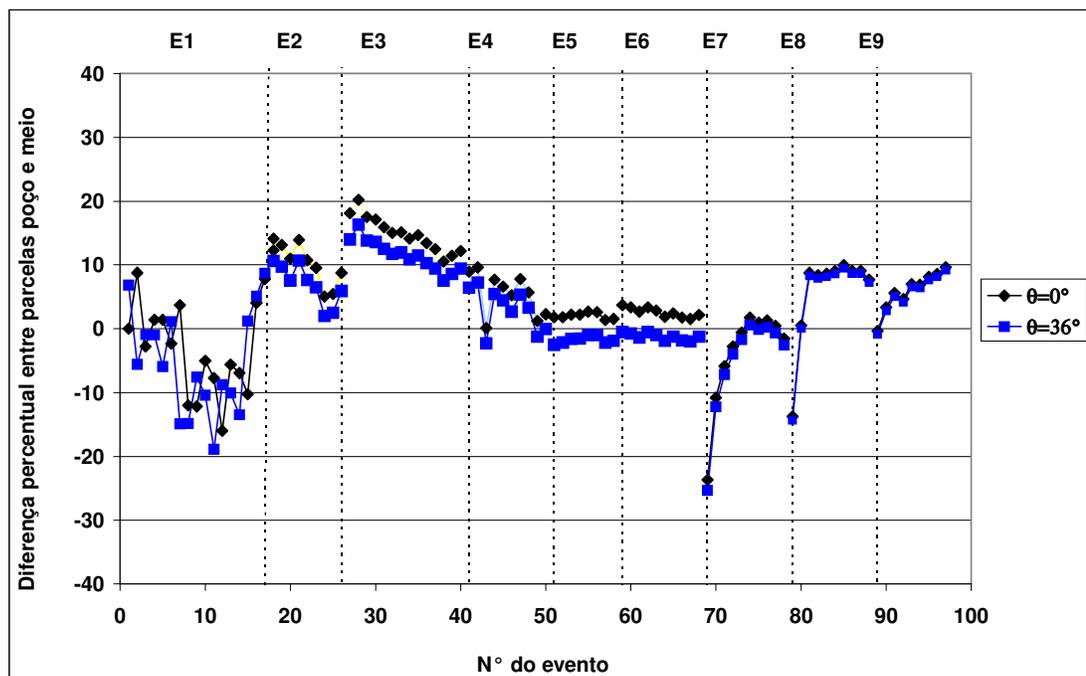


Figura 4.21. Diferença entre os termos poço e meio com variação da pressão capilar

O Experimento 1 foi realizado com medidas que não obedeceram a um período pré-estabelecido, e foram espaçadas em intervalos aleatórios, em alguns casos de até dias. Esta longa variação permitiu uma grande evaporação, com todas as implicações na densidade e na tensão interfacial da gasolina e ainda nos volumes de produto presentes no meio e no poço.

Em relação ao Experimento 7 (gasolina E24), que provém do empacotamento iniciado no Experimento 4 (gasolina pura), a introdução de E24, em meio com fase livre formada de gasolina pura, parece ser a responsável pela variação do erro de um valor altamente negativo (-25) para valores que variam em torno de 0. Ainda é preciso ressaltar que a variação do erro se dá de forma gradual e não abrupta como ocorre no experimento 8. Essa variação poderia ser explicada pela mistura gradual entre a gasolina E24 e a gasolina pura presente no meio. O etanol, antes de se transferir para a água, que está abaixo da fase livre em relação à superfície onde é injetada a gasolina E24, transfere-se inicialmente para a gasolina pura em função da diferença de concentração do etanol nas duas gasolinas. Posteriormente, transfere-se para a água, o que pode ser observado alguns dias depois de terminado o experimento, quando se observou uma elevação de 2cm da interface água gasolina no meio poroso. A mesma subida da interface água-gasolina foi observada no Experimento 8, mas com um intervalo de tempo bem menor, que pôde ser quantificado no mesmo dia da realização do experimento, uma vez que a gasolina E24 foi colocada diretamente sobre a franja capilar.

O estudo da variação da média e do desvio padrão dos erros percentuais mostrado na Tabela 4.5 revela que a média do erro percentual melhora para a maioria dos experimentos conduzidos na coluna com uma pequena variação do ângulo de contato.

A realização de testes de hipóteses considerando como hipótese nula que a média dos erros percentuais seja igual a zero, e nível de significância de 95%, forneceu os resultados que podem ser vistos na Tabela 4.5. Os experimentos 1, 4, 5, 6 e 7 teriam sua média dentro do intervalo de aceitação para ângulos de contato entre 0° e 36° . Nos testes com gasolina E24 apenas o Experimento 7 apresentou média dentro do intervalo de aceitação, entretanto este experimento foi conduzido em um empacotamento previamente contaminado com gasolina pura. Os experimentos com E24 foram os que apresentaram desvios-padrão mais altos dentre todos conduzidos na coluna. Esta verificação está relacionada a um aumento do erro percentual de um aporte de gasolina para o aporte subsequente já que mais gasolina e conseqüentemente mais etanol entra no sistema aumentando os efeitos das variações de volume, de tensão interfacial e de densidade dos fluidos.

Tabela 4.5. Teste de hipóteses das médias dos erros percentuais serem iguais a zero

	Ângulo de contato = 0°				Ângulo de contato = 36°			
	Média	Desvio Padrão	Intervalo aceitação	Hipótese nula	Média	Desvio Padrão	Intervalo aceitação	Hipótese nula
Exp1	-2,439	8,1	±3,934	aceita	-5,248	8,2	±3,978	rejeita
Exp2	10,206	3,4	±2,127	rejeita	7,023	3,0	±2,025	rejeita
Exp3	14,842	2,8	±1,471	rejeita	11,544	2,4	±1,284	rejeita
Exp4	2,609	3,3	±2,092	rejeita	0,814	3,3	±2,099	aceita
Exp5	2,038	0,5	±0,347	rejeita	-1,731	0,6	±0,402	rejeita
Exp6	2,560	0,7	±0,398	rejeita	-1,235	0,6	±0,294	rejeita
Exp7	4,075	7,9	±4,994	aceita	-5,293	8,1	±5,116	rejeita
Exp8	5,735	7,4	±4,652	rejeita	5,280	7,4	±4,679	rejeita
Exp9	11,948	3,1	±1,773	rejeita	10,542	3,1	±1,837	rejeita

Outra forma de verificação do ajuste da equação do modelo conceitual foi feita através da plotagem dos termos de equação e verificação da correlação da reta de ajuste. A primeira comparação foi feita considerando a equação do modelo conceitual como mostrada em (4.4). Nesta formulação o datum inferior foi deslocado para a interface gasolina-água no poço. Os termos da equação (4.4) são os mesmos definidos na equação (4.1) e na Figura 4.18. Plotando o lado esquerdo em relação ao lado direito da equação deveria se obter uma reta com intercepto igual ao termo independente (soma das pressões capilares divididas pela aceleração da gravidade) e inclinação de 45 graus já que o termo da direita e o termo da esquerda são governados pela espessura aparente e real, respectivamente, e o aumento de um destes parâmetros acarreta aumento também no outro parâmetro.

$$\rho_G \cdot E_R + h_{\text{água}} \cdot \rho_w = \rho_G \cdot E_{AP} + \frac{P_c^{AgG} + P_c^{GAR}}{g} \quad (4.4)$$

Os gráficos obtidos da plotagem podem ser vistos nas Figura 4.22. Pôde ser verificado dos gráficos e dos ajustes que os experimentos realizados com gasolina pura (experimentos 1 a 6) são razoavelmente ajustados pela equação do modelo conceitual. Os coeficientes de correlação são quase todos altos. O mesmo não se verifica com os experimentos realizados com gasolina E24. A aplicação de um teste de hipóteses pode ser feita para verificação do grau de significação do coeficiente de correlação da reta plotada. Apesar de Hoel (1972) alertar para os riscos de aplicação deste tipo de teste em amostras pequenas, o uso de uma hipótese nula de que a correlação não existe diminui este tipo de problema. Considerar que não existe correlação entre as duas variáveis ajustadas por uma reta é o mesmo que considerar

que a variável ρ que representa uma ocorrência do conjunto de correlações é igual a zero. Esta hipótese seria a mesma de que a média de uma distribuição das correlações seria igual a zero, o que pode ser escrito como mostrado em (4.5) (Hoel, 1972). A distribuição das correlações é dada pela equação(4.6) e o desvio da distribuição é dado pela equação (4.7). Os resultados da aplicação dos testes de hipótese podem ser vistos na Tabela 4.6.

$$\begin{aligned} H_0 : \rho &= 0 & \text{ou} \\ H_0 : \mu_z &= 0 \end{aligned} \quad (4.5)$$

$$\begin{aligned} \mu_z &= \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+\rho}{1-\rho} \right) \\ z &= \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+R}{1-R} \right) \end{aligned} \quad (4.6)$$

$$\sigma_z = \frac{1}{\sqrt{n-3}} \quad (4.7)$$

Em que:

σ_z : desvio padrão dos coeficientes de correlação;

ρ : coeficiente de correlação (distribuição real);

μ_z : média da distribuição dos coeficientes de correlação;

R: coeficiente de correlação (distribuição teórica);

n: número de elementos.

Tabela 4.6. Resultado do teste de hipóteses da correlação do ajuste da equação 1.6

Experimento	n	σ_z	R	z	Intervalo de aceitação da hipótese nula (95%)		
Experimento1	17	0,27	0,87	1,33	-0,53	0,53	rejeita
Experimento2	14	0,30	0,94	1,74	-0,60	0,60	rejeita
Experimento3	14	0,30	0,99	2,65	-0,60	0,60	rejeita
Experimento4	10	0,38	0,93	1,66	-0,76	0,76	rejeita
Experimento5	8	0,45	0,99	2,65	-0,89	0,89	rejeita
Experimento6	10	0,38	0,99	2,65	-0,76	0,76	rejeita
Experimento7	10	0,38	0,99	2,65	-0,76	0,76	rejeita
Experimento8	10	0,38	0,02	0,02	-0,76	0,76	aceita
Experimento9	9	0,41	0,03	0,03	-0,82	0,82	aceita

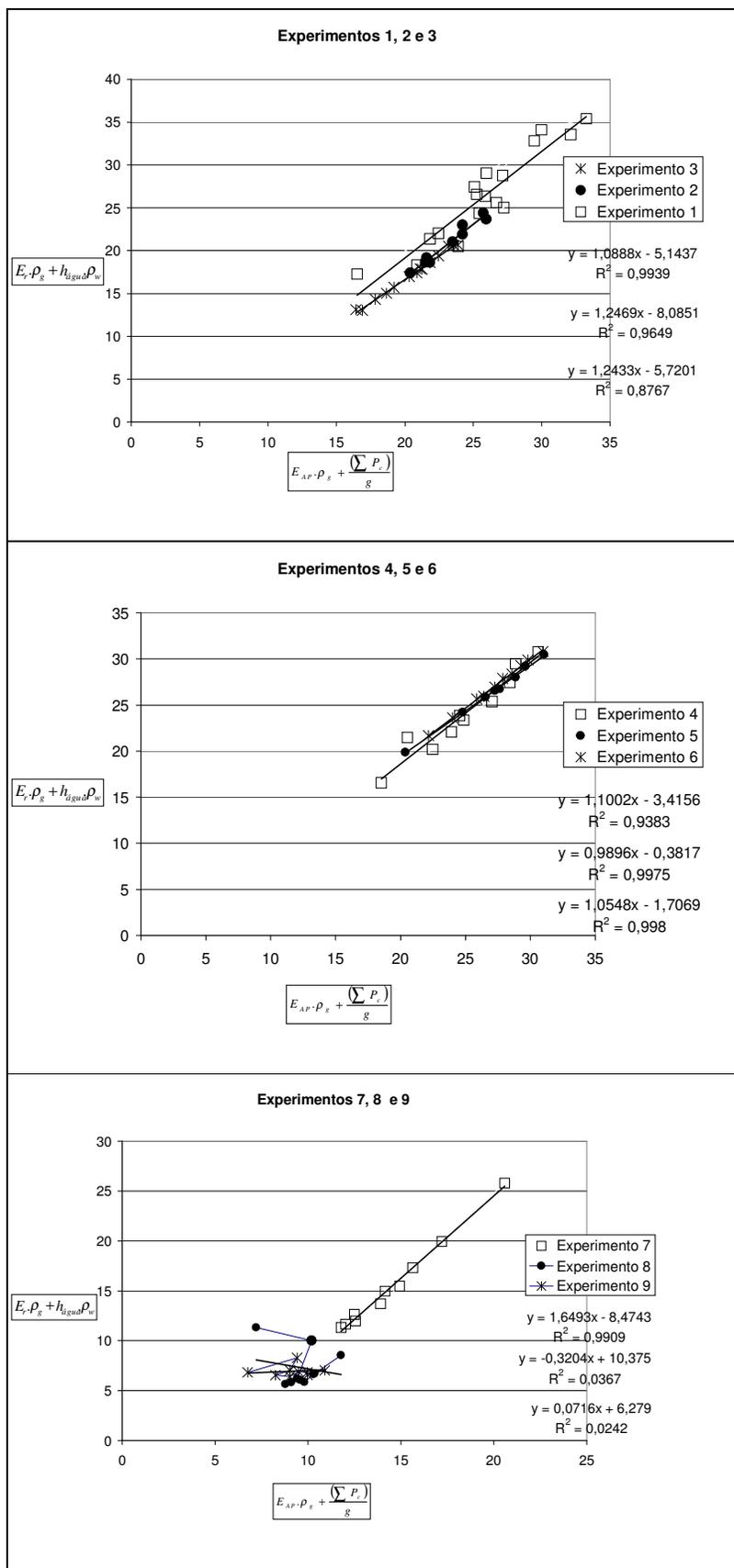


Figura 4.22. Gráfico de ajuste da equação do modelo conceitual aos dados dos experimentos

O teste de hipóteses revela que, ao se comparar a variável z com o intervalo de aceitação que foi calculado para o nível de significância de 95%, nos experimentos realizados com gasolina pura a hipótese é rejeitada. Ou seja, a hipótese de que não existe correlação entre as variáveis não é aceita. Por outro lado o teste não permite afirmar que a correlação exista de fato. No caso dos experimentos com E24 a hipótese foi aceita para os dois experimentos realizados todo o tempo com E24 e foi rejeitada para o experimento que foi iniciado com gasolina pura e finalizado com gasolina E24. Este teste leva à suspeição de que a equação hidrostática que representa a relação entre as alturas de produto no meio e no poço não é suficiente para representar os experimentos com gasolina E24. Alguma modificação na equação deve ser buscada. A não correlação é função da transferência do etanol da gasolina para a água e todos as suas conseqüências e também da alteração da tensão interfacial do sistema que se torna dinâmica pela transferência de massa. O equilíbrio não pode se considerado nesta situação. Esta situação ficou muito evidente neste experimento que foi realizado nos primeiros momentos após a injeção de E24, ou seja, o período de observação das espessuras engloba justamente o momento de maior instabilidade do sistema e maior transferência de massa. Além disto, como foi demonstrado no capítulo 3 que a transferência de massa não é linear, já que foge do modelo difusivo tradicional, a incorporação desta variação inicial se torna ainda mais complexa e merece estudos posteriores para encontrar uma equação que possa modelar esta situação.

4.4 Conclusões

- Os experimentos com gasolina pura apresentam comportamento semelhante, com o aumento progressivo das espessuras real e aparente em função de aportes de gasolina; este aumento ocorreu na porção em que existe gasolina no meio e no poço, ficando a diferença entre o topo das espessuras e a base das espessuras praticamente constante. Entretanto, o valor das diferenças entre o topo e a base das espessuras não se mostrou igual às alturas capilares para o meio poroso e os pares de fluidos;
- Há um comportamento semelhante entre os primeiros experimentos realizados no empacotamento em que a base da espessura aparente apresenta valores variáveis. Mas os experimentos subseqüentes ao primeiro do empacotamento também apresentam comportamento semelhante com o estabelecimento da base da espessura aparente em torno de um valor mais ou menos fixo, o mesmo ocorrendo com base da espessura real;

- Os experimentos com E24 apresentaram resultados semelhantes entre si, mas diferentes daqueles com gasolina pura. As espessuras real e aparente são consideravelmente menores nos experimentos com gasolina E24;
- Nos experimentos com E24, os primeiros eventos não apresentam conexão entre a base da espessura real e o topo da espessura aparente estando separados por uma distância que vai diminuindo à medida que mais gasolina E24 é adicionada ao sistema;
- Há uma tendência inicial de, depois de estabelecida espessura aparente, ocorrer uma diminuição desta espessura, mesmo com mais aporte de E24 no sistema;
- Após a diminuição inicial de espessura aparente ocorre um aumento nos eventos finais dos experimentos com E24;
- A transferência de etanol da E24 para a água é sentida mais rapidamente no poço de monitoramento do que no meio. Por este motivo, ocorre a aparente desconexão da espessura real e da aparente. No início dos experimentos com E24. A tortuosidade e fato das interfaces de contato no meio poroso serem menores e dependerem também da difusão para se transferir causam este retardo de transferência no meio em relação ao poço;
- Os efeitos de Marangoni verificados nos experimentos para determinação da tensão superficial no capítulo 3 não foram nitidamente percebidos nos experimentos na coluna, mas devem contribuir com o aumento da taxa de transferência do etanol e devem também causar turbulência e instabilidade da interface de contato na escala do poro;
- A diferença verificada entre o Experimento 7 e os Experimentos 8 e 9, todos com gasolina E24, se deve ao fato do experimento 7 ser continuação do Experimento 6, inicialmente realizado com gasolina pura no mesmo empacotamento, sem limpeza;
- O estudo da diferença verificada entre o topo e a base das espessuras real e aparente demonstrou que, para o caso da gasolina pura, as diferenças entre os topos das duas espessuras é quase constante, da mesma forma que as diferenças entre as bases das espessuras. Isto demonstra que as injeções de gasolina na coluna promovem aumento das espessuras em função do aumento da diferença entre o topo da espessura aparente e o topo da espessura real, esta diferença apresentando uma tendência crescente e praticamente linear. Entretanto o valor destas diferenças dos topos e das bases não é igual ao valor da ascensão capilar gasolina-ar e nem igual ao valor da ascensão capilar gasolina-água.
- O estudo das diferenças entre topo e base para os experimentos com E24 não demonstrou valores constantes nem para o topo nem para a base. A diferença entre as

bases demonstrou tendência ascendente enquanto a diferença entre as bases e a diferença topo aparente e base real demonstraram tendência descendente. As curvas não se mostraram exatamente lineares;

- Foi proposto um modelo hidrostático em equilíbrio que considera as pressões capilares e as diferenças de densidade dos fluidos para modelar o sistema testado em laboratório. O sistema foi considerado como um manômetro em forma de U em que uma coluna do U representa o meio poroso e a outra o poço de monitoramento. O equacionamento do modelo foi baseado no princípio de Pascal. Na coluna que representa o meio poroso além das densidades, a pressão capilar age na interface entre os fluidos e foi considerada na equação de Pascal. O uso deste princípio evita a fixação da interface em uma posição absoluta e a necessidade de relacionar as diferenças entre topo e base como sendo iguais às pressões capilares, o que se mostrou uma aproximação ruim no estudo feito destas diferenças.
- Na análise de sensibilidade do modelo matemático, os parâmetros que mostraram maior sensibilidade na equação foram a espessura aparente seguida da densidade da água e da densidade da gasolina. Como a variação da densidade da água não é muito significativa nos sistemas naturais, o parâmetro que causa maior variação na equação possivelmente é a densidade da gasolina. A sensibilidade à espessura aparente é um fator preocupante, visto que este parâmetro sofre influências mais rápidas da transferência de massa do etanol e também da variação de densidade da gasolina.
- Os parâmetros que demonstraram menor sensibilidade na equação foram a tensão interfacial, a altura de ar no meio e a altura de produto no meio. A baixa variação em relação à tensão interfacial é bastante positiva visto que houve dificuldade em efetuar sua medição e também por apresentar grande variação com relação aos fenômenos de interface estudados no capítulo 3.
- A verificação qualitativa do ângulo de contato entre a gasolina e a água em um micromodelo de vidro demonstrou que este ângulo de fato é próximo de zero para a maior parte dos casos, mas apresentou também interfaces em que o ângulo era levemente maior do que zero. Como a equação do modelo conceitual apresentou baixa sensibilidade ao ângulo de contato, este parâmetro foi variado na tentativa de melhorar o ajuste da equação aos dados experimentais. Entretanto o experimento para verificação do ângulo sugere que esta variação deve ser pequena, com valores próximos de zero.
- Foi testado o ajuste dos dados dos experimentos ao equacionamento proposto e verificou-se que a equação ajustou razoavelmente bem os experimentos realizados

com gasolina pura no caso da gasolina REFAP. Os experimentos realizados com gasolina API apresentaram erros percentuais bastante variáveis. O teste de hipóteses de que a média dos valores do erro seria igual a zero foi aceito para o experimento 1 e com variação do ângulo de contato para valores menores do que 36° seria aceito para os experimentos 4, 5 e 6.

- Quanto aos experimentos com E24, a equação do modelo conceitual proposto não se ajustou bem aos experimentos. O teste estatístico de igualdade da média do erro percentual igual a zero foi recusado para os experimentos 8 e 9 e aceito para o experimento 7. Entretanto, o experimento 7 foi conduzido em empacotamento contaminado inicialmente com gasolina pura.
- Outro teste estatístico foi conduzido reorganizando a equação do modelo matemático de forma que esta reta tenha intercepto igual à soma das pressões capilares dividida pela aceleração da gravidade e que sua inclinação seja de 45° . A hipótese nula para este teste é que não existe correlação entre as duas variáveis desta reta. Neste caso apenas para os experimentos 7 e 8 com E24 a hipótese nula foi aceita, demonstrando que a equação do modelo conceitual não é bem ajustada no caso dos experimentos com E24.
- Pelos testes de hipóteses, não se pode afirmar que não existe correlação entre as variáveis espessura real e aparente para os experimentos conduzidos com gasolina pura na coluna de vidro. Por outro lado, os mesmos testes levaram a concluir que, no caso dos experimentos com a gasolina E24, não existe correlação pelo modelo conceitual adotado entre as duas variáveis. Neste caso há necessidade de se buscar alguma modificação na equação para que possa representar os dados do experimento. Esta modificação deve estar relacionada com a transferência de massa em função da passagem de etanol da gasolina para a água e todas as conseqüências desta transferência que se traduzem em alterações da densidade e da tensão superficial e interfacial.
- A presença do etanol na gasolina e não na água inicialmente, faz com que o equilíbrio não exista no início do contato entre gasolina e água. Possivelmente, após a transferência e o equilíbrio ser atingido, talvez a mesma equação pudesse ser usada, mas os valores de densidade da água, da gasolina e as tensões interfaciais e superficiais a serem usadas na equação devem ser aquelas do equilíbrio e não as iniciais dos fluidos antes da contaminação.
- A equação do modelo conceitual ajustou relativamente bem os dados dos experimentos com gasolina pura mas definitivamente não ajustou bem os

experimentos com E24 neste tipo de experimento conduzido nas colunas de vidro. Desta forma, a hipótese central da tese de que um modelo matemático que contivesse os parâmetros densidade dos fluidos e tensão interfacial poderia ajustar bem tanto experimentos com E24 quanto experimentos com gasolina pura, não se verificou. Isto se deve ao fato do experimento ter se detido aos instantes imediatamente posteriores à injeção de gasolina. Nestes instantes iniciais a transferência de massa está ocorrendo, e a equação do modelo que considera densidades e tensão interfaciais constantes não consegue modelar corretamente a situação.

5 Experimento em colunas acrílicas e meio poroso natural

5.1 Introdução e objetivos

Neste capítulo são relatados os experimentos realizados em colunas de acrílico e escala de laboratório mas com dimensão maior que as colunas de vidro. As colunas de acrílico com 1m de comprimento, 0,30 m de diâmetro e preenchidas com areia quartzosa permitem simular um ambiente mais próximo do ambiente natural apesar do controle experimental ainda ser bastante intenso. Neste capítulo é descrito o experimento e a verificação da aplicabilidade do modelo conceitual de fundamentos hidrostáticos proposto, para relacionar as espessuras de gasolina no meio poroso e no poço de monitoramento.

Os objetivos deste capítulo são:

- Verificar se os fenômenos observados nas colunas de pequeno porte se repetem no experimento nas colunas de acrílico;
- Verificar se a equação do modelo conceitual se ajusta ao experimento com meio poroso real;
- Verificar se as diferenças observadas entre as espessuras real e aparente em relação às duas gasolinas se verificam nos experimentos com meio poroso real; e
- Comparar os resultados dos experimentos em coluna de vidro e em coluna acrílica.

5.2 Metodologia

O experimento foi realizado em dois pares de colunas de acrílico com poço de monitoramento. O meio poroso foi composto por areia quartzosa saturada com água e drenada antes da contaminação. As colunas foram ensaiadas em dois pares, com gasolina e com E24. Após a contaminação, a evolução do acúmulo de gasolina no meio e no poço foi monitorada por 50 dias. A seguir são apresentados os detalhes de todas as etapas do experimento.

5.2.1 Colunas acrílicas

As colunas acrílicas, que podem ser vistas na Figura 5.1, foram construídas utilizando chapas de acrílico de 6mm para as laterais e chapas de 8mm para o fundo, o flange superior e a tampa. Cada chapa plana de acrílico, com dimensões de 100cm por 95cm, foi levada à estufa e aquecida até o ponto do material se tornar maleável. A chapa foi retirada do forno e

rapidamente moldada em forma de cilindro. Depois de resfriada a peça, o fechamento lateral da coluna é feito com cola específica para materiais acrílicos que garante excelente aderência por provocar fusão das partes que são coladas. Também são colados o fundo e o flange superior onde será encaixada e parafusada a tampa durante a execução do experimento.

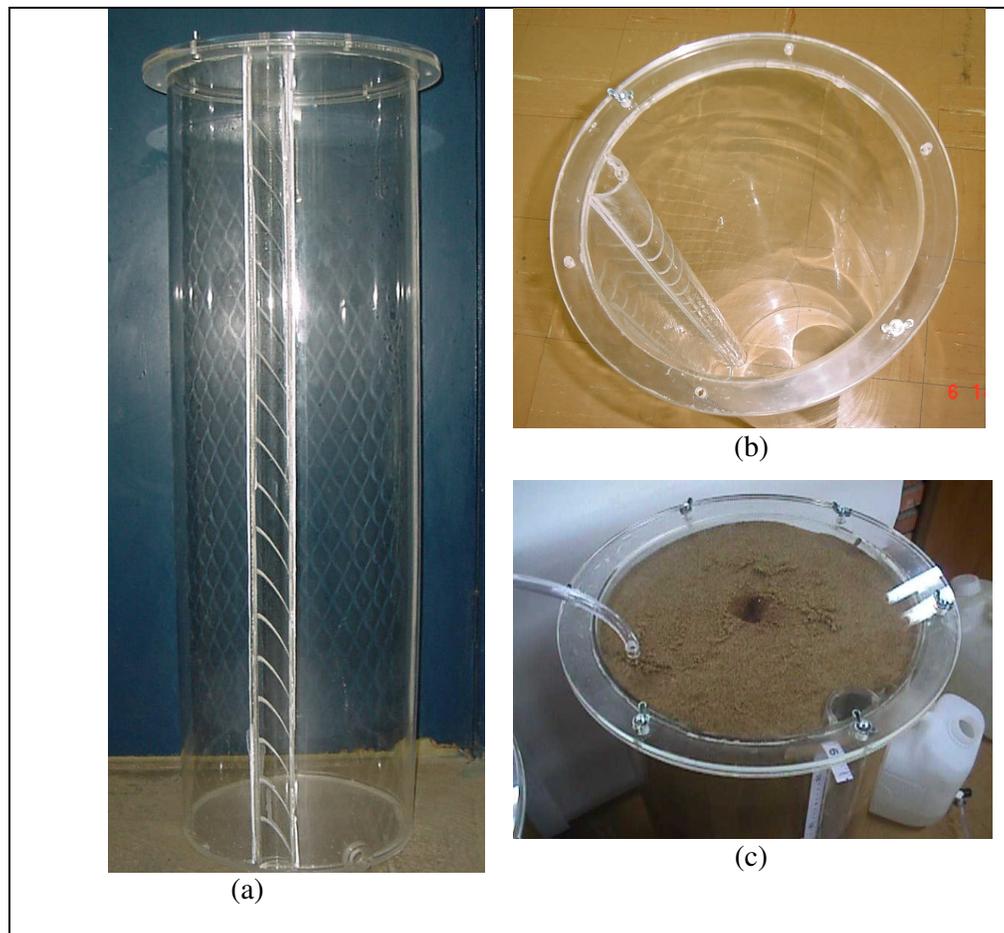


Figura 5.1. Fotos das colunas acrílicas usadas no experimento: (a) coluna inteira; (b) coluna vista de cima detalhe do flange; (c) topo da coluna com a tampa e mangueira exaustora

As dimensões finais das colunas prontas são 30cm de diâmetro interno e 96cm de altura. O flange da parte superior da coluna possui 2cm de largura e circunda toda a parte superior da coluna permitindo encaixar uma tampa de 34cm de diâmetro, como pode ser visto na Figura 5.1.b. O flange tem 6 furos para encaixe dos parafusos que vão prender a tampa. A tampa possui um furo de 1cm de diâmetro para acoplamento de mangueira da mesma espessura, que é usada para minimizar a evaporação da água e da gasolina dentro da coluna, este detalhe pode ser visto na Figura 5.1.c. A função desta mangueira é a mesma da mangueira de Tygon usada na coluna de vidro.

Dentro das colunas, na parede interna, foi colado um tubo de acrílico para simular um poço de monitoramento. O poço foi construído de chapas de acrílico planas de 3mm de espessura que passaram pelo mesmo processo de curvatura que as colunas grandes, entretanto os poços foram curvados em forma de meio cilindro na direção longitudinal. Os tubos foram ranhurados com serra normal para permitir a livre entrada de líquidos e impedir a entrada de grãos de areia. O tubo de acrílico acoplado á coluna pode ser visto na Figura 5.1.a e b. Entretanto, não foi impossível fazer ranhuras tão pequenas que impedissem a entrada de areia. Para contornar este problema, uma tela com malha de aço inox e abertura de 0,2mm foi colocada no lado externo do tubo e foi presa pelo própria força da areia durante a empacotamento.

Na parte inferior das colunas, foi feita uma abertura roscada de 1/2 polegada para permitir o acoplamento de registro para controle do fluxo de água na coluna. A esta abertura foi acoplada uma mangueira de PVC cristal maleável. A outra extremidade da mangueira foi acoplada à torneira de um recipiente plástico (polietileno branco) com capacidade de 20 litros. O controle da entrada e saída de água da coluna foi feito através da altura do recipiente de polietileno e da abertura do registro da coluna. A torneira do recipiente de polietileno foi mantida aberta todo o tempo por não possuir um ajuste fino da abertura e do fluxo de água. Ao todo foram confeccionadas 4 colunas que foram ensaiadas aos pares sendo uma com gasolina pura e outra com E24.

5.2.2 Meio poroso

O meio poroso usado no preenchimento das colunas foi areia de quartzo puro usada para pré filtro de poços de monitoramento. Optou-se por usar uma granulometria o mais próxima possível da granulometria usada no meio poroso do experimento das colunas de vidro. Assim, a areia foi selecionada de forma a passar na peneira #30 e ficar retida na peneira #60 o que representa sólidos com diâmetro entre 0,25mm e 0,595mm. Foram realizados ensaios de granulometria e determinação da curva de pressão saturação para a areia.

A areia foi adquirida já lavada e seca. A umidade gravimétrica do material foi medida usando o método descrito em Cauduro e Dorfman (1990) e o teor de matéria orgânica foi obtido de uma triplicata de amostras ensaiadas por método de digestão com dicromato descrito em Tedesco et al (1995). A massa específica dos grãos foi medida através do método do balão volumétrico descrito em Cauduro e Dorfman (1990).

5.2.3 Empacotamento das colunas

As colunas foram empacotadas em 9 camadas de areia com 12kg cada, perfazendo uma altura aproximada de 11cm por camada. A areia muito seca impediu a compactação, de forma que a areia foi praticamente apenas solta na coluna. Tomou-se o cuidado de despejar a areia o mais próximo possível da base para que a altura de queda fosse a menor possível, evitando assim a separação dos grãos, em função da altura de queda o que certamente contribuiria para a formação de camadas com porosidades diferente.

Terminada a compactação, as colunas foram saturadas com água destilada pela base através do orifício na parte de baixo da coluna com o controle do fluxo ascendente da água feito pelo registro da coluna. A embebição pela base da coluna tem o objetivo de diminuir a quantidade de ar aprisionado dentro dos poros. Durante a saturação, o reservatório de PVC foi posicionado no topo da coluna para garantir uma pressão suficiente para a entrada de água no meio poroso mas com um fluxo lento para diminuir o aprisionamento do ar.



Figura 5.2. Foto do par de colunas com o reservatório de PVC usado na embebição

A Figura 5.2 mostra as colunas durante o processo de embebição. As colunas foram saturadas aos pares para garantir maior uniformidade.

Após a saturação e o descanso procedeu-se a drenagem. A drenagem das colunas teve o objetivo de permitir a formação da franja capilar no meio poroso. As colunas foram drenadas pelo mesmo orifício da saturação posicionando o reservatório de PVC no mesmo nível da base das colunas. A drenagem foi realizada também com baixo fluxo. As colunas

foram drenadas até que a altura de água no poço de monitoramento chegasse a 50cm da base da coluna.

5.2.4 Preparação da gasolina

A gasolina e o etanol utilizados foram fornecidos pela REFAP. A gasolina foi colorida com o corante Oil Red O da Aldrich Chemicals na concentração de 200mg/l. O etanol foi misturado à gasolina na proporção de 24% em volume.

Após a adição do corante e do etanol, as gasolinas tiveram suas densidades e tensão interfacial medidas. A densidade foi medida com um densímetro com faixa de valores entre 0,7 e 0,8 g/ml ($T=20^{\circ}\text{C}$) da Incoterm (Porto Alegre) e as tensões interfaciais e superficiais foram medidas usando um tensiômetro interfacial Leconte de Nöuy, modelo Simplin (França).

5.2.5 Derrame de gasolina nas colunas

A gasolina foi introduzida no meio poroso através de um funil de separação/adição especialmente confeccionado (Exata Vidraria – Porto Alegre) para a capacidade de 1000ml que pode ser visto na Figura 5.3.



Figura 5.3. Funil para contaminação das colunas

O funil foi posicionado acima da coluna, preso a uma haste metálica e o fluxo foi controlado pela torneira de vidro. A entrada de gasolina se deu pelo topo da areia no centro, onde foi feita uma pequena depressão na intenção de direcionar o fluxo da gasolina impedindo sua migração lateral na camada superior da coluna. A velocidade de fluxo da

gasolina para o meio foi tal que impediu a saturação completa da camada com gasolina, o que empoçaria o fluido na camada superior propiciando uma indesejável migração lateral.

O volume de gasolina inserido nas colunas foi de 1 litro. As Colunas 1 e 2 foram contaminadas no dia 20/04/2002 e as Colunas 3 e 4 no dia 03/05/2002. As Colunas 1 e 3 foram contaminada com E24 e as Colunas 2 e 4 com gasolina pura. O tempo de injeção da gasolina nas colunas foi de 21, 25, 23 e 23 minutos respectivamente para as Colunas 1, 2, 3 e 4. A Coluna 2 foi a única que demonstrou tendência ao empoçamento.

5.2.6 Medições

Foram feitas leituras das alturas das interfaces de gasolina-água e gasolina-ar no meio e no poço nas quatro colunas. As leituras foram feitas a partir de uma trena de material plástico colada em cada uma das colunas, tendo como referência a base da coluna. As colunas foram fotografadas com câmera digital. Foram usadas duas câmeras diferentes, inicialmente trabalhou-se com uma câmera fotográfica Sony Mavica MVC FD80 sem flash passando depois para uma câmera Sony Mavica MVC FD100 com flash o que justifica a diferença da qualidade das fotos apresentadas.

Após a injeção da gasolina o acompanhamento da evolução dos níveis foi contínuo nas primeiras 6 horas. Várias fotos foram tiradas neste início. Após o acompanhamento da evolução inicial, no dia seguinte, foram feitas várias leituras ao longo do dia. Nos dias subsequentes os níveis de gasolina e água no meio e no poço foram lidos duas vezes ao dia, às 9h e às 16h. Neste período o experimento foi fotografado esporadicamente. As colunas 1 e 2 foram acompanhadas ao longo de 81 dias e as colunas 3 e 4 foram acompanhadas por 68 dias.

5.3 *Resultados e discussão*

5.3.1 Resultados dos ensaios com a areia e características da gasolina

Na Figura 5.4 é mostrada a curva granulométrica e na Figura 5.5 a curva de pressão saturação da areia usada no experimento. Uma comparação da curva granulométrica do meio poroso de esferas de vidro mostra que a faixa de diâmetros é a mesma havendo uma pequena diferença na distribuição dos grãos dentro das faixas sendo que a areia apresenta uma porcentagem maior de grãos de maior diâmetro do que as esferas de vidro.

A pressão de entrada de ar no meio poroso constituído por este material pode ser tomada da figura Figura 5.4, no gráfico de pressão saturação como sendo igual a 14,7cm. Tomando este valor de altura capilar e considerando o valor da tensão superficial da água, que foi medida usando o método do anel de Noüy em 72,1dinas/cm é possível calcular o diâmetro efetivo dos poros da areia. O valor encontrado para o diâmetro efetivo foi de 0,019cm.

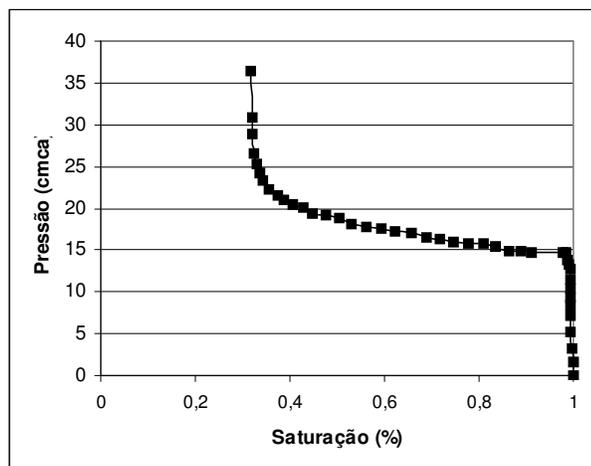


Figura 5.4. Curva de pressão-saturação da areia usada nas colunas acrílicas

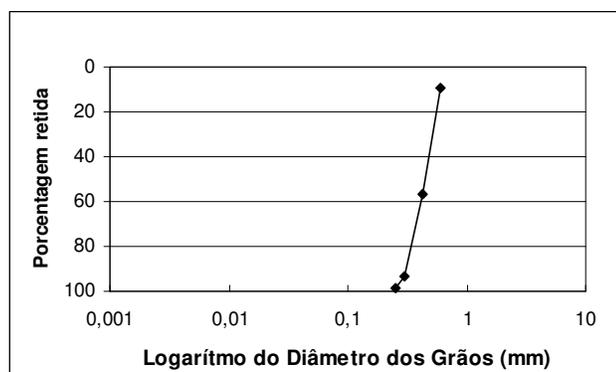


Figura 5.5. Curva granulométrica da areia usada nas colunas acrílicas

A umidade gravimétrica do material foi medida em 0,13% qualificando-o como praticamente seco. Quanto ao teor de matéria orgânica o valor foi de 0,056%, valor muito baixo, que foi importante para impedir reação ou degradação desta matéria no início do experimento. A massa específica dos grãos foi medida em 2,793g/cm³.

A porosidade do meio foi estimada usando o volume da coluna vazia (diâmetro de 30cm e altura de 96cm) igual a 67858cm³, o peso total da areia usado nos empacotamentos que foi de 108kg em cada coluna e a umidade e o peso específico determinados em

laboratório. Considerando uma porosidade uniforme ao longo da coluna este valor foi calculado em 44%. A areia muito seca dificultou a compactação, assim a porosidade atingida foi praticamente a porosidade natural da areia, apenas colocada dentro da coluna com baixa compactação. A compactação foi feita em camadas de aproximadamente 11cm de altura com um cilindro de madeira de 10cm de diâmetro preso a um cabo de 1,5m. Os golpes, em pequeno número foram apenas aqueles necessários para se atingir camadas de 11cm com os 12 Kg de areia pesados em cada camada.

Os valores encontrados para as medidas de densidade e de tensão superficial e interfacial podem ser vistos na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Parâmetros das gasolinas usadas no experimento medidos em laboratório

	Gasolina Pura	Gasolina E24
Densidade g/cm^3	0,745	0,755
Tensão Interfacial (gasolina-ar) dyn/cm	16,0	10,0
Tensão Superficial (gasolina-água) dyn/cm	25,5	24,7

5.3.2 Considerações sobre a saturação e a drenagem das colunas

O tempo de saturação das colunas pode ser visto na Tabela 5.2. Após a saturação, as colunas permaneceram saturadas por mais ou menos 24h. Os tempos exatos do repouso das colunas podem ser vistos na mesma tabela. Após o repouso procedeu-se à drenagem.

A drenagem sofreu grande influência do poço tendo sido mais acentuada nos seus arredores e mais lenta na parte posterior da coluna, oposta ao poço. Foi dado um período para que os níveis dos fluidos se estabilizassem dentro da coluna. As colunas 1 e 2, apesar de terem tido um tempo de estabilização de mais de três dias (os valores exatos podem ser vistos na Tabela 5.2) parecem não ter atingido completamente o equilíbrio, o que pôde ser visto antes da contaminação, em que a altura de areia saturada visível era menor na frente da coluna, próximo ao poço e maior na parte posterior da coluna. Esta não uniformidade refletiu-se durante a contaminação em que foi observada uma camada seguindo a frente molhada, ou seja, maior espessura de gasolina no meio ao lado do poço e menor espessura nas costas da coluna. Para as colunas 3 e 4 optou-se por usar um tempo maior para a obtenção do equilíbrio.

As mais de 225h de repouso fizeram grande diferença: durante a contaminação a camada de gasolina no meio se mostrou mais uniforme do que nas colunas 1 e 2. O tempo de duração de cada uma das etapas das colunas pode ser visto na Tabela 5.2.

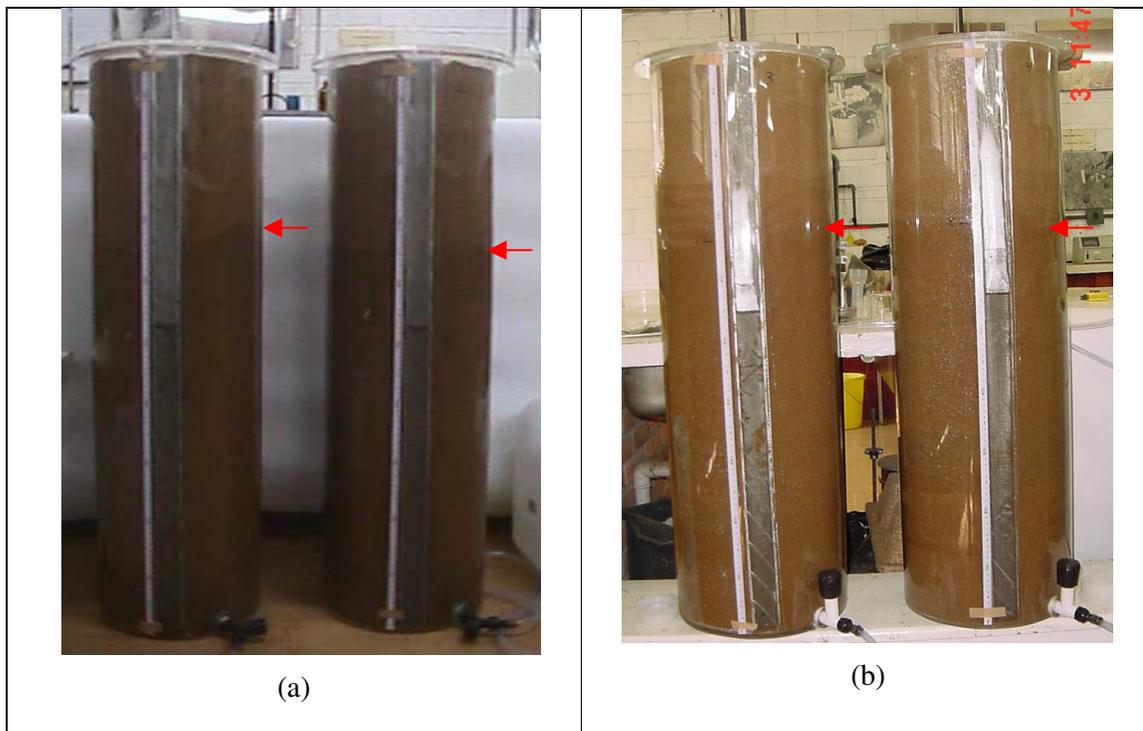


Figura 5.6. Foto das colunas antes da contaminação. (a) colunas 1 e 2 (b) colunas 3 e 4

A Figura 5.6 mostra as colunas após a drenagem e após o tempo de repouso, imediatamente antes da contaminação. É possível verificar o nível da ascensão capilar nas colunas. É possível verificar também que a Coluna 3 apresenta camadas logo acima da franja capilar.

Tabela 5.2. Duração da saturação, drenagem, repouso e equilíbrio para as colunas

Coluna	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3	Coluna 4
Tempo de saturação	66h	69h	66h30min	64h
Tempo de repouso	24h	21h	20h50min	23h30min
Tempo de drenagem	8h20min	8h30min	7h40min	8h
Tempo de equilíbrio	94h40min	94h30min	162h	161h40min

No poço foi notado um comportamento de diminuição do nível após o término da dessaturação, com um posterior aumento do nível e estabilização. No meio houve aumento e diminuição em algumas colunas, exceto na Coluna 3, que demonstrou apenas diminuição. Estas variações, tanto no meio quanto no poço se devem a rearranjos da água nos poros, com a modificação da condição de carga determinada durante a drenagem. A presença do poço demonstrou muita influência no processo. A frente drenante sempre partiu do poço e sua menor influência se deu na parte posterior da coluna, na direção oposta ao poço, local onde o nível dos fluidos se mostrou mais alto. Mesmo com as menores vazões que puderam ser atingidas tanto na drenagem quanto na embebição, não foi possível alcançar uma situação de migração homogênea. Talvez se tivesse sido usado um registro de precisão, estes fluxos mais baixos, que representariam mais homogeneidade, pudessem ter sido atingidos.

5.3.3 Leituras até 24 horas após a contaminação

Logo após a contaminação houve um rápido re-arranjo dos fluidos no meio poroso e no poço, que se processou de maneira diferente para as colunas ensaiadas com gasolina pura e para as colunas com gasolina E24. As colunas haviam sido saturadas drenadas e deixadas em repouso antes da inserção de gasolina.

Quando foi inserida a gasolina começou a haver um rápido aumento do nível de água no poço de monitoramento em função da drenagem da água no meio poroso e da depleção da franja capilar, antes constituída por água-ar e substituída por gasolina-água e gasolina ar

Após alguns minutos a gasolina surgiu no meio poroso. Na Coluna 1, a gasolina apareceu inicialmente logo acima da franja capilar. Na Coluna 2 a gasolina apareceu 5cm abaixo da franja capilar água-ar e se distribuiu de maneira mais uniforme no meio.

Posteriormente a gasolina entrou no poço de monitoramento. Neste momento o nível de água no poço deixou de aumentar. Nas colunas com gasolina pura, a espessura aparente aumentou até valores muito altos (40cm para a Coluna 2) e depois diminui lentamente até se estabilizar. Nas colunas com gasolina E24, a espessura aparente aumentou rapidamente até um certo valor (em torno de 5 a 10cm) e depois diminui rapidamente até valores muito baixos (menos de 1cm), na seqüência seu valor voltou a aumentar lentamente até o equilíbrio. Este fenômeno ocorreu em menos de 4 horas.

Uma observação foi que na Coluna 1 o menisco entre a gasolina e a água no poço ficou invertido, côncavo para o lado da água. Verificou-se ao longo do experimento, que a curvatura deste menisco variou em muitas ocasiões. Esta inversão do menisco demonstra uma

força proveniente da água, como se a coluna de água no poço estivesse empurrando para cima a coluna de gasolina. A origem desta força não foi determinada, mas pode estar relacionada com variações de temperatura.

A Tabela 5.3 mostra a variação dos níveis de água nos poços de monitoramento das quatro colunas logo após a contaminação da coluna e antes da entrada gasolina no poço. É possível verificar a rápida variação dos níveis nas quatro colunas. Em cerca de 22 minutos a altura de água se eleva no poço em 10cm na Coluna 1, em 7,4 na Coluna 2, em 6,4cm na Coluna 3 e em 7,4cm na Coluna 4. A Tabela 5.4 mostra a variação da base e do topo da espessura aparente para as colunas 3 e 4. A representação gráfica dos valores das alturas destas interfaces bem como a espessura da coluna de gasolina no meio pode ser vista na Figura 5.7.

Tabela 5.3. Níveis de água no poço após início da contaminação.

Coluna 1		Coluna 2		Coluna 3		Coluna 4	
t (min)	Altura no poço (cm)	t (min)	Altura no poço (cm)	t (min)	Altura no poço (cm)	t (min)	Altura no poço (cm)
0	53	0	53,4	0	54,4		55,8
12	Começa variar nível de água	10	Começa variar nível de água	12	Começa variar nível de água	10	Começa variar nível de água
13		11		13	55,4	11	56,8
14		14		14	56,4	14	58
17		17		17	58,6	17	59,8
18	59,8	18	60	19	66 surge no meio	19	67,2 surge no meio
23	63 – gasolina surge no poço	23	60,8– gasolina surge no poço	21	60,8 gasolina surge no poço	21	73 - gasolina surge no poço

Tabela 5.4. Evolução do topo e da base da espessura aparente para as colunas 3 e 4.

Tempo (min)	Coluna 3			Coluna 4		
	Topo E_A	Base E_A	E_A	Topo E_A	Base E_A	E_A
24	64,6	66,4	1,8	61,8	63	1,2
28	65,7	69,4	3,7	60	64,8	4,8
38	65,4	70,6	5,2	55	67,4	12,4
46	64,4	70,2	5,8	50	69,6	19,6
63	64,6	70,8	6,2	46	71	25
101	66	70,4	4,4	44,4	70,6	26,2

A evolução da espessura aparente de gasolina pura é mais intensa aumentando seu valor em poucos minutos. Já as colunas com E24 apresentam um aumento da espessura no poço seguida de uma diminuição rápida até atingir valores bem pequenos voltando a aumentar

novamente, mas sempre produzindo espessuras menores que aquelas para gasolina pura. Estas observações se referem às primeiras horas após a contaminação das colunas.

Nas colunas sem etanol, a gasolina entra no meio e desloca a água da franja capilar causando o aumento do nível de água no poço de monitoramento. Este aumento do nível de água no poço comprova que há um deslocamento de água do meio poroso antes mesmo da formação da camada de gasolina livre no meio. Esta verificação vai de encontro à hipótese muito adotada (Vam Dam, 1967; Blake e Hall, 1984 dentre outros) de que a franja capilar estabelecida no meio só é alterada quando a camada de gasolina livre no meio atinge um certo peso para deslocar a água.

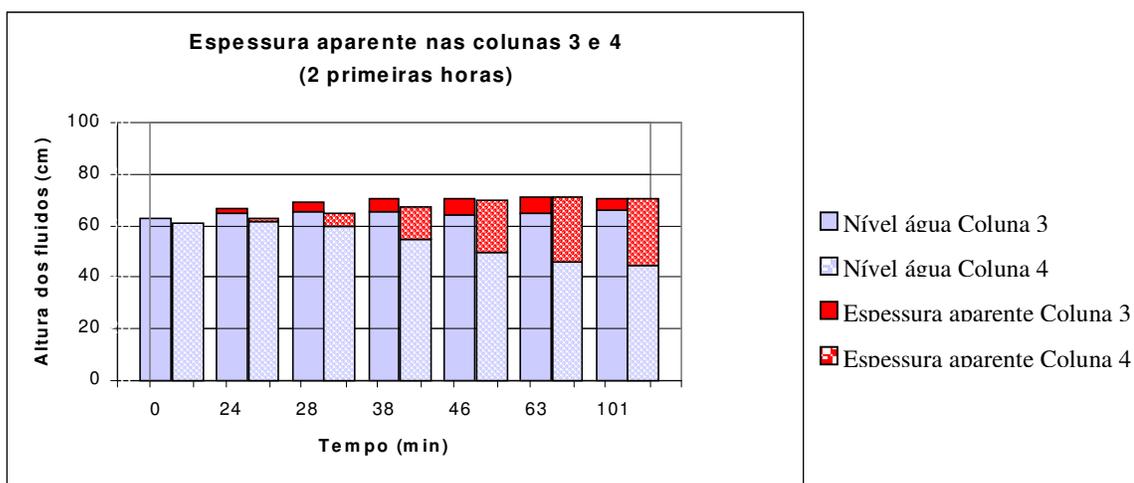


Figura 5.7. gráfico da evolução das interfaces de fluidos no poço de monitoramento no início da contaminação

A explicação para este deslocamento, que não é devido unicamente ao peso, está na substituição dos fluidos, conseqüentemente da pressão capilar e em última instância da altura capilar. As interfaces água-ar ($P_c=14407 \text{ din/cm}^2$) são substituídas por interfaces água-gasolina ($P_c=2001 \text{ din/cm}^2$) e gasolina-ar ($P_c=4942 \text{ din/cm}^2$). Há portanto um abaixamento da franja capilar apenas pelas pressões capilares devidas às forças interfaciais e posteriormente também devido à força peso. Apesar deste abaixamento, ainda existe uma altura capilar que faz com que a base da espessura real esteja acima do nível de água no poço (Coluna 1 nível no poço 60,8cm base da gasolina no meio 66cm). Esta diferença de níveis é responsável pelo acúmulo de gasolina no poço, equilibrada pela reação da água deslocada no poço. A partir do momento em que a gasolina entra no poço, ela preenche o espaço desde o topo da altura de

água no poço até a altura de entrada da gasolina no poço. O preenchimento desta lacuna cria uma espessura de fluido que, por seu peso desloca a água para baixo até que seja atingido o equilíbrio.

Nas colunas com E24 o acúmulo inicial de gasolina no poço também ocorre em função do preenchimento do espaço entre o topo da espessura de água e o ponto de entrada gasolina no poço. Entretanto, o etanol tem tendência a se transferir para a água e a transferência se dá pelas interfaces gasolina-água. A transferência de massa do etanol para a água é rápida, como pôde ser visto nos experimentos com as gotas de água, e causa uma diminuição de volume da fase gasolina, um aumento de volume da fase água e uma diminuição de densidade da fase gasolina. Todos estes fatores contribuem no sentido de diminuição da espessura aparente.

Durante o período de diminuição da espessura aparente estes fenômenos são predominantes em relação ao acúmulo de E24 até que se aproxime do equilíbrio, quando o acúmulo e o peso da espessura aparente voltam a ser predominantes e esta espessura volta a aumentar. Passado este período inicial de grande variação as leituras seguintes nas colunas demonstraram variações mais suaves. No meio poroso as variações não são tão visíveis como no poço. Nesta região, além dos fatores já comentados, ocorre também diminuição da tensão interfacial tanto gasolina-ar quanto gasolina-água em função da presença e da transferência do etanol para a fase água.

5.3.4 Leituras após as 24 horas iniciais da contaminação

As leituras realizadas nas colunas podem ser vistas nos gráficos das Figura 5.8, 5.9, 5.10 e 5.11. Os dados numéricos coletados podem ser vistos nas tabelas do Anexo III. As figuras trazem representações gráficas das colunas desde a base da coluna até as espessuras real e aparente.

A análise dos gráficos das Figura 5.8, 5.9, 5.10 e 5.11 mostra uma grande diferença entre as colunas ensaiadas com gasolina pura e aquelas ensaiadas com gasolina E24. As colunas com E24 (1 e 3) apresentaram espessuras reais e aparentes bem menores do que aquelas com gasolina pura, o que confirma as observações feitas nas colunas de vidro do experimento analisado no capítulo anterior.

Com relação às colunas com gasolina E 24, a interface gasolina-ar no meio foi medida na Coluna 1 com uma média de altura igual a 71cm ($\pm 1,4$) entretanto verifica-se no gráfico que esta interface se mantém inicialmente em torno de 70cm subindo por volta do 30º dia pra 73cm e caindo no 45º dia para 69cm. Na Coluna 3 esta mesma interface apresentou uma

média geral de 75,7cm ($\pm 0,9$) e não demonstrou nenhuma variação que pudesse ser notada pelo gráfico. Já a interface gasolina-água no meio, na Coluna 1, apresenta uma média geral de 65,5cm (desvio padrão de 1,8) mantendo-se em torno de 64cm até o 40^o dia quando sobe para valores em torno de 68cm. Na Coluna 3 esta interface teve média em 72,3 ($\pm 0,9$) e demonstrou um valor quase constante (77cm) até o 30^o dia, quando iniciaram maiores oscilações que não tendem a nenhum valor específico.

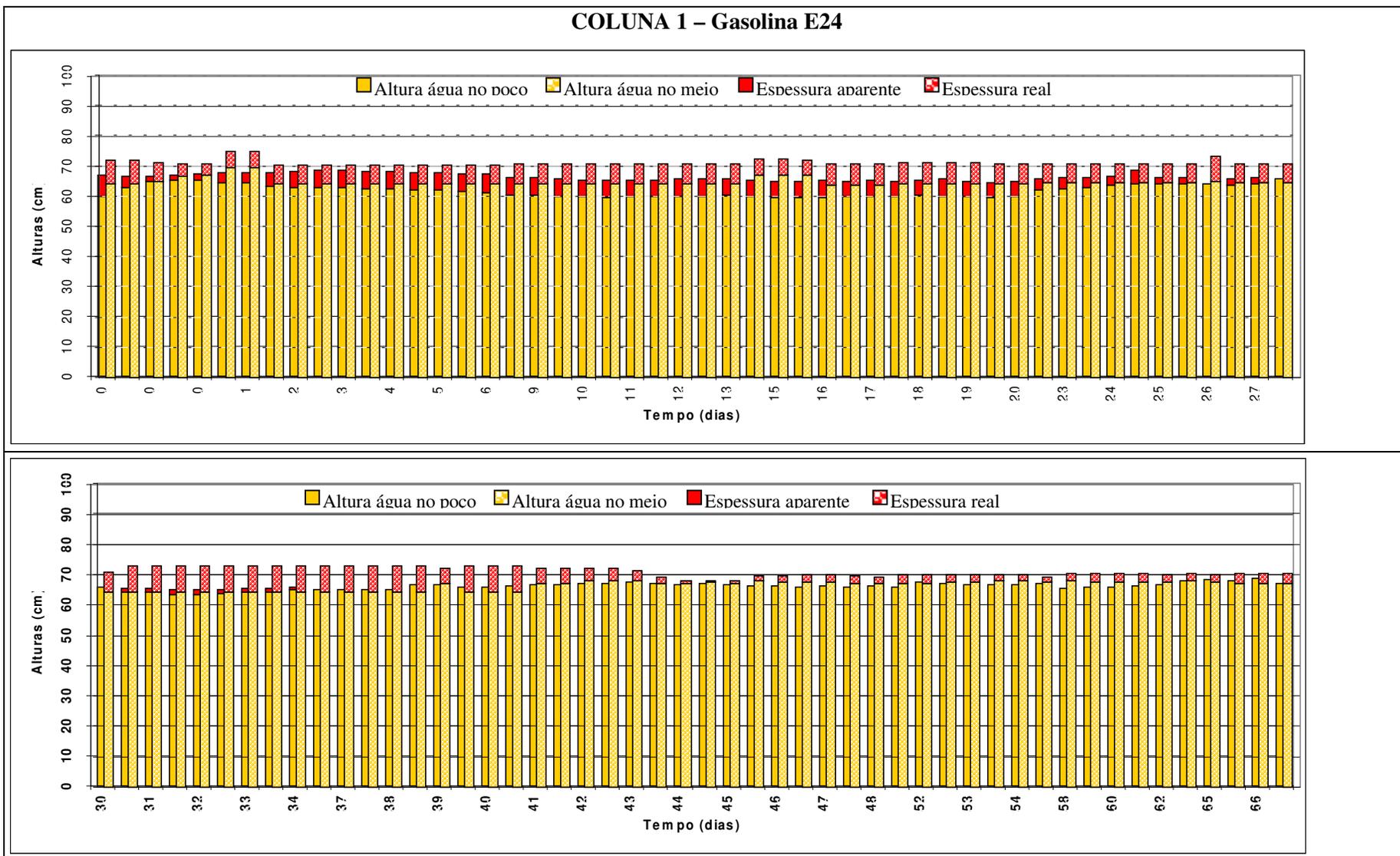


Figura 5.8. Espessuras real e aparente na Coluna 1

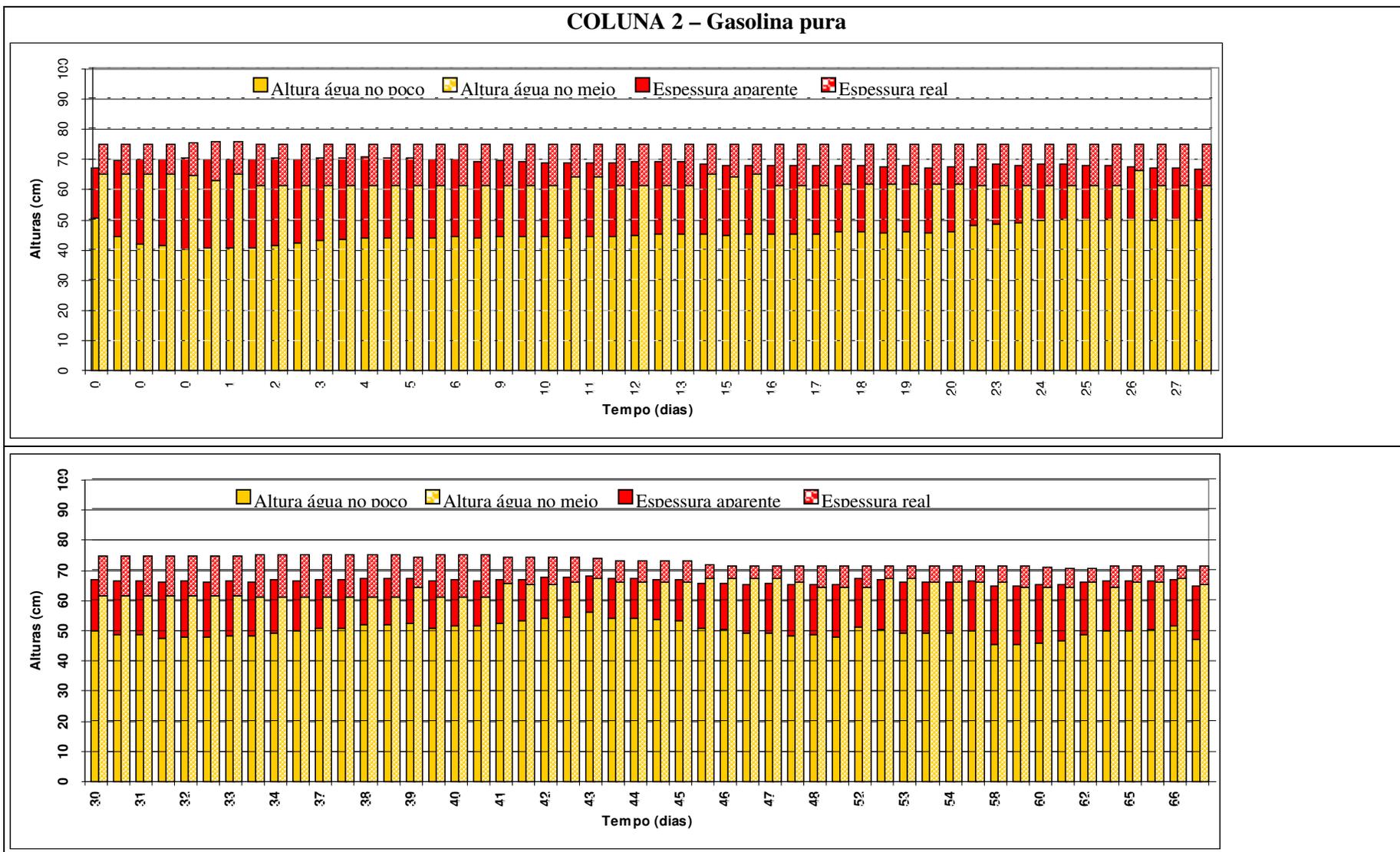


Figura 5.9. Espessuras real e aparente na Coluna 2

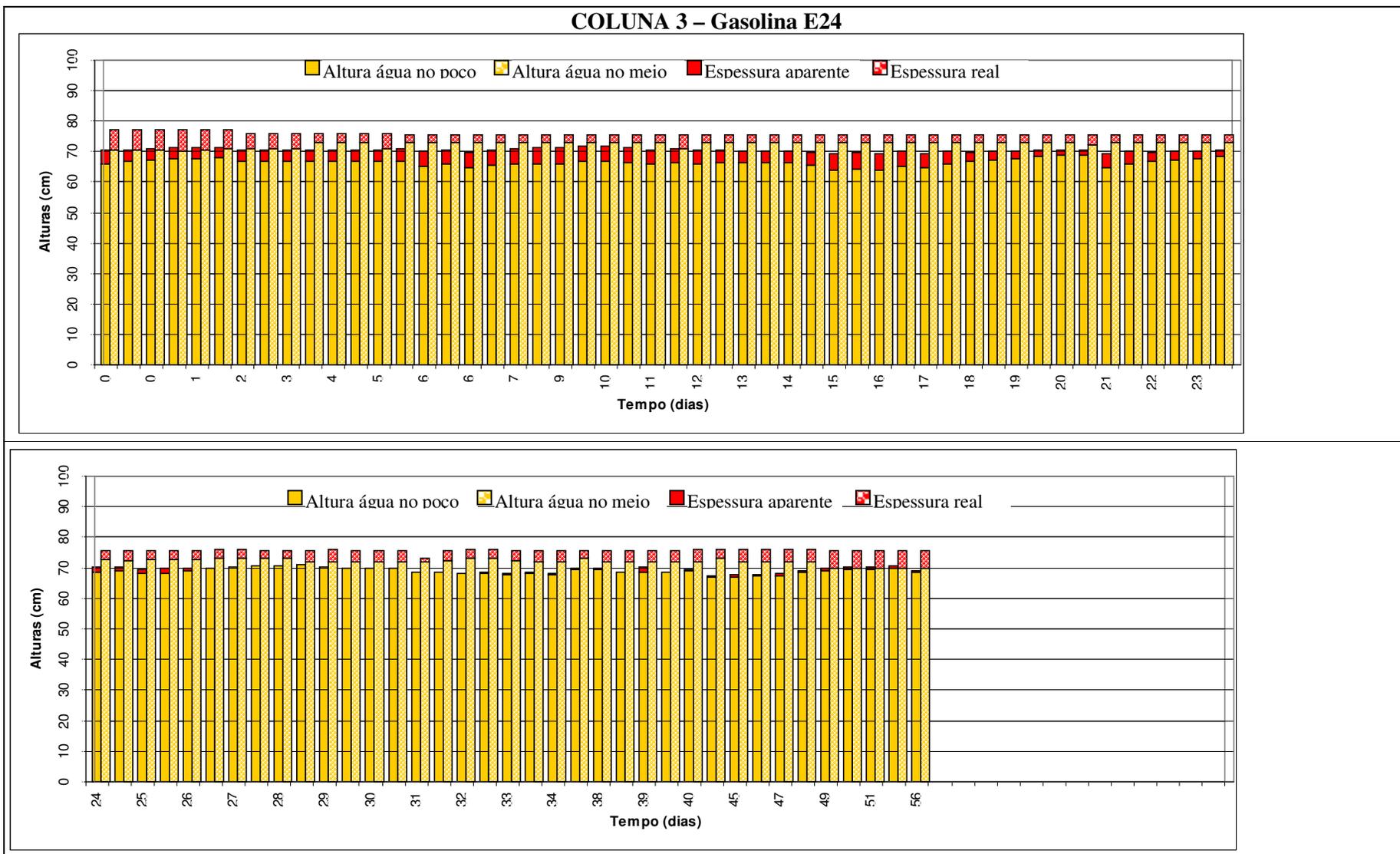


Figura 5.10. Espessuras real e aparente na Coluna 3

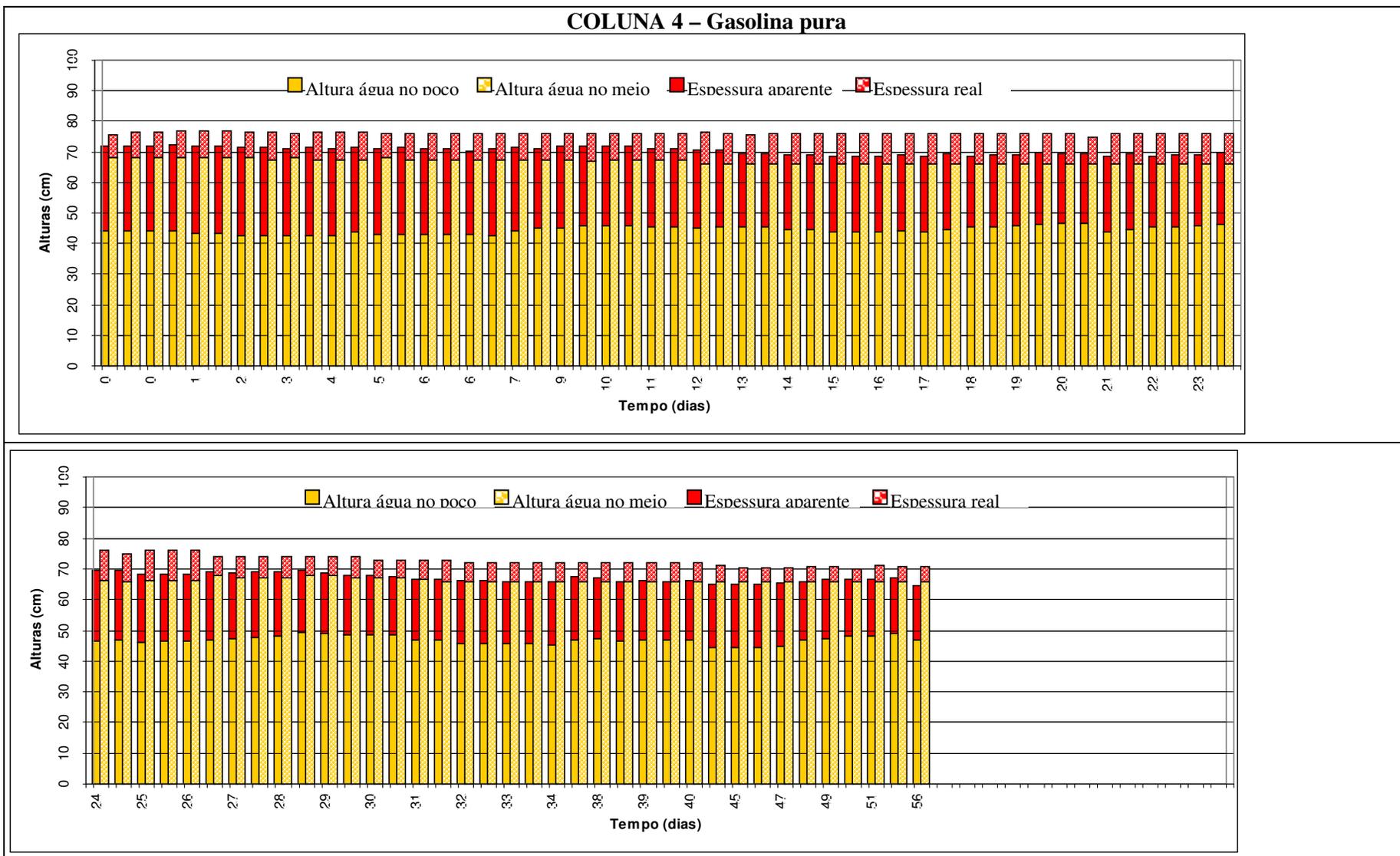


Figura 5.11. Espessuras real e aparente na Coluna 4

Quanto às interfaces dentro do poço, a interface gasolina-ar na Coluna 1 teve média igual a 66,5 ($\pm 1,1$) e mostra uma tendência inicial de queda até o 8º dia, quando a queda diminui e um valor quase constante se mantém até por volta do 35º dia, quando o produto desaparece do poço e a interface água-ar passa para um valor em torno de 66cm. Na Coluna 3 verificou-se uma interface gasolina-ar no poço com média igual a 69,9 ($\pm 0,9$) com uma tendência inicial oscilante em torno de 70cm até o 27º dia, quando o produto desaparece do poço e volta a aparecer no 31º. Após o desaparecimento, a interface oscila. Nestas interfaces nas duas colunas não há tendência de aumento ou diminuição muito visível nos gráficos. Já na interface gasolina água, no poço, na Coluna 1, observou-se uma média igual a 64cm ($\pm 2,8$) e uma tendência inicial de queda, igual á interface gasolina-ar, até o 20º dia, depois esta interface começa a subir até o 35º dia, quando ocorre o desaparecimento do produto no poço. Esta interface, na Coluna 3, apresenta média de 69,9cm ($\pm 0,9$) e o comportamento é de oscilação inicial em torno de 65cm até o 23º dia quando passa a oscilar em torno de 68cm. Verificou-se nas duas colunas uma tendência de subida da interface gasolina-água no poço, indicando que esta subida é a responsável pela diminuição da espessura aparente nas colunas com gasolina E24. É importante notar que a Coluna 1 apresentou desvios padrão para os valores das alturas das interfaces bem maiores do que aqueles observados na Coluna 3.

Quanto às colunas com gasolina pura, a Coluna 2 mostrou uma interface gasolina-ar no meio com média em torno de 73,8cm ($\pm 1,6$) e apresentou uma tendência inicial em torno de 75cm, no 45º dia este valor passou para 70cm. Na Coluna 4, a interface gasolina-ar no meio apresenta média global em 74,5 ($\pm 2,0$) e também, como na Coluna 2, apresenta uma tendência inicial a um valor de 75cm, decrescendo depois para 71cm por volta do 30º dia. A interface gasolina-água no meio, por sua vez, na Coluna 2, apresenta média global de 66,6 cm ($\pm 0,7$) e uma tendência inicial em torno de 60 cm, subindo no 40º dia para um valor em torno de 65cm. A interface gasolina-ar no meio apresenta média global de 66,6cm ($\pm 0,7$) e não demonstra variações notáveis.

Quanto às interfaces no poço, há uma tendência de queda gradual nas duas colunas com gasolina pura, para a interface gasolina-ar, a média global da Coluna 2 foi de 67,7 ($\pm 1,6$) e para a Coluna 4 foi de 68,9 ($\pm 2,1$). Quanto às interfaces gasolina água no poço, na Coluna 2 há tendência inicial de subida até o 40º dia, quando passa a haver oscilações grandes, a média global foi de 47,7 ($\pm 3,5$). Na Coluna 4 a interface segue mais ou menos o mesmo padrão mas, com oscilações menores e média global de 45,4cm ($\pm 1,7$).

A Figura 5.12 mostra em detalhe as espessura real e aparente das quatro colunas. Na figura podem ser vistas as colunas 1 e 2 após 16h da injeção de gasolina e as colunas 3 e 4 após 1h da injeção.

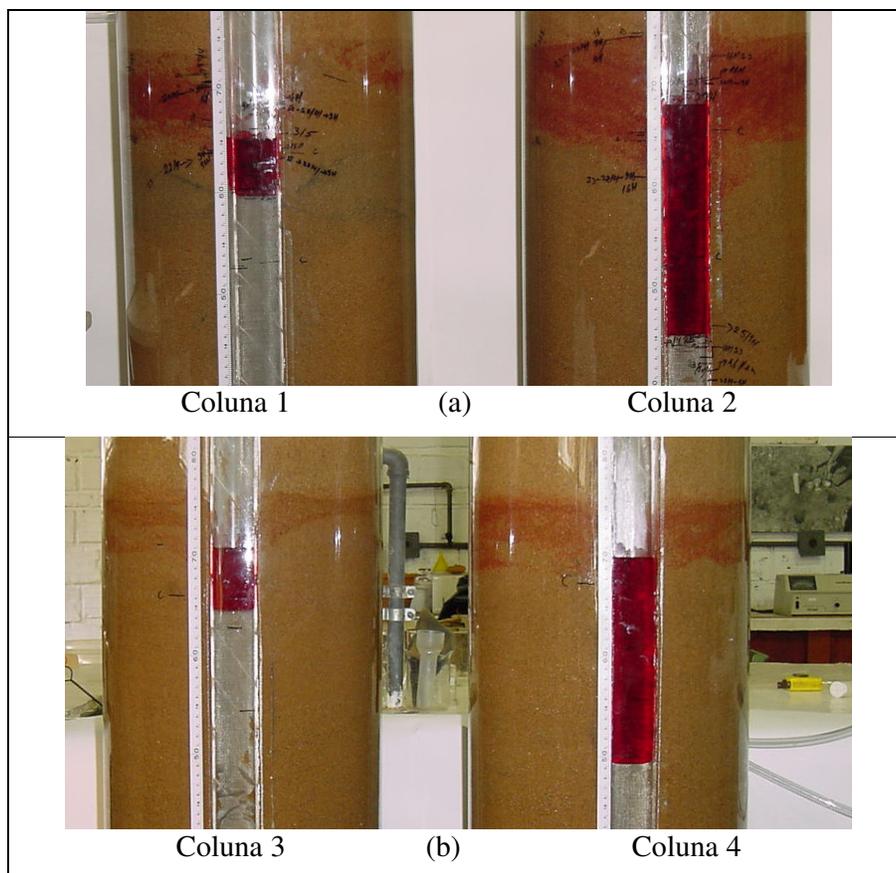


Figura 5.12. Detalhes das espessuras de gasolina real e aparente. (a) Colunas 1 E24 e 2 gasolina pura, dezesseis dias após a injeção (b) Colunas 3 E24 e 4 gasolina pura, uma hora após a injeção

A Tabela 5.5 mostra um resumo das médias e dos desvios padrão para os valores das alturas das interfaces nas quatro colunas. Verifica-se que, em relação às colunas com E24, a Coluna 1 apresenta desvios bem mais altos do que a Coluna 3. No caso das colunas com gasolina pura, alguns desvios são maiores para a Coluna 2 e outros maiores para a Coluna 4. Uma comparação direta das médias das alturas entre as colunas não faz sentido, já que a altura da interface vai depender da disposição da água e da altura da franja capilar antes da contaminação. Tentou-se ao fim da drenagem manter as alturas das franjas capilares em alturas próximas, mas definitivamente o rearranjo da água no meio poroso definiu alturas diferentes para cada uma das colunas. Os níveis de água antes da contaminação foram

respectivamente para as colunas 1, 2, 3 e 4 no meio poroso 64; 65; 66 e 67,8 enquanto o nível de água no poço foi de 53; 53,4; 54,4 e 55,8.

Tabela 5.5. Médias dos valores medidos para as alturas das interfaces nas colunas

Interface	Coluna 1		Coluna 2		Coluna 3		Coluna 4	
	Média (cm)	Desvio Padrão						
Topo espessura real	71,0	1,4	73,8	1,6	75,7	0,4	74,5	2,0
Base espessura real	65,5	1,8	63,1	2,2	72,3	0,9	66,6	0,7
Topo espessura aparente	66,5	1,1	67,7	1,6	69,9	0,9	68,9	2,1
Base espessura aparente	64,0	2,8	47,7	3,5	67,5	1,6	45,4	1,7

A interface gasolina-água no poço é mais suscetível a variações, como pode ser visto nos gráficos das Figura 5.8, 5.9, 5.10 e 5.11. Há uma suspeita de que a coluna sofra influência da temperatura e que a água dentro da coluna varie levemente seu volume em função desta variação de temperatura. O local onde as colunas foram instaladas não contava com controle da temperatura ambiente, mas foi possível verificar que nos dias em que havia uma variação grande de temperatura era comum observar condensação da água dentro da coluna no meio poroso em contato com o acrílico. É importante ressaltar também que as leituras no poço são quase totalmente desprovidas de erro, já que os níveis dos fluidos são muito visíveis como pode ser visto na Figura 5.12. Este comportamento se observou em todas as colunas, com menor intensidade na Coluna 1.

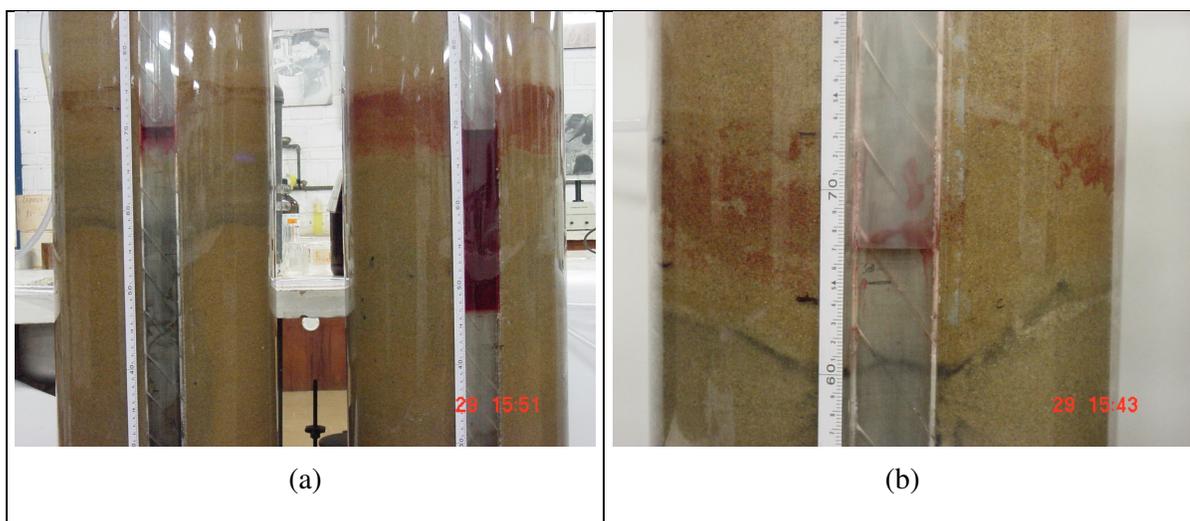


Figura 5.13. Escurecimento das colunas com etanol (a) colunas 3 e 4 em 29/05/2002 (b) Coluna 1 em 29/05/2002

Na Coluna 1 a gasolina desaparece do poço de monitoramento e não volta a aparecer, já na Coluna 3 ela desaparece por cerca de 5 dias e volta a aparecer com espessuras muito

pequenas, geralmente menores que 1 cm. Isto pode ser explicado em parte pela transferência de etanol da gasolina para a água, o que diminui o volume da fase livre para um valor menor do que os 1000ml inicialmente injetados na coluna. Outra possibilidade é a diferença na evaporação da gasolina provocada pela presença do etanol, visto que se verificou um forte cheiro na ponta dos tubos de ventilação das colunas com etanol em alguns momentos do experimento, o que não ocorreu com as colunas com gasolina pura (Fernandes, 1996). Estes fatores são provocadores de diminuição de massa de gasolina o que deve ter sido a causa do desaparecimento do produto no poço apenas nas colunas com gasolina E24.

Ocorreu uma diminuição progressiva e lenta das alturas da interface gasolina-ar no poço e aumento progressivo da interface gasolina-água no poço nas colunas com gasolina pura, o que significa diminuição da espessura aparente. Houve também diminuição das espessuras reais, mas de forma mais abrupta. A causa principal desta diminuição possivelmente é evaporação. Uma diminuição abrupta no meio pôde ser observada na Coluna 1 (gasolina E24) mas não pôde ser vista na Coluna 3 (gasolina E24).

Algumas discrepâncias observadas entre as duas baterias de experimentos foram que as Colunas 3 e 4 mostraram variações menores ao longo do experimento. Uma das contribuições para este comportamento é a maior homogeneidade da franja capilar antes da contaminação em função do maior tempo de equilíbrio dado para este par de colunas em relação às Colunas 1 e 2. A maior homogeneidade permitiu um estabelecimento mais uniforme da camada de gasolina no meio, o que facilitou as leituras das espessuras reais e contribuiu para diminuir erros de leitura. A Figura 5.12 mostra a diferença da distribuição da gasolina no meio poroso nas quatro colunas. As colunas com E24 demonstraram uma distribuição menos uniforme que as colunas com gasolina pura.

Na Coluna 3, a base da fase livre no meio encontra-se acima do topo da espessura de gasolina no poço, o que foi um comportamento encontrado nos experimentos com as colunas de vidro no início dos experimentos, mas que se desfazia e seguia o mesmo comportamento dos outros experimentos, que é ter a base da fase livre real entre o topo e a base da fase livre aparente. O comportamento anômalo desta coluna não foi observado na Coluna 1, também ensaiada com gasolina E24.

Apesar de algumas discrepâncias observadas, a comparação entre as duas colunas ensaiadas com gasolina pura assim como as duas colunas ensaiadas com E24 demonstra um comportamento entre as colunas bastante semelhante em termos de evolução da fase livre. Os experimentos com as Colunas 3 e 4 parecem ratificar o comportamento verificado nas colunas 1 e 2 em termos qualitativos, mas não quantitativos.

Para verificar a evolução das espessuras real e aparente nas colunas, foram plotados seus valores na Figura 5.14.

Uma avaliação da evolução das espessuras mostra que nas colunas com gasolina pura (2 e 4) a espessura aparente aumenta no início do experimento, especialmente no primeiro dia e cai de forma quase constante ao longo do tempo. A espessura real, para estas colunas, permanece quase constante (14cm para C2 e 9cm para C4) e apresenta uma queda abrupta mais ou menos na metade do experimento, voltando a se estabilizar em torno de 6cm para C2 e 5cm para C4. A diminuição das espessuras de fase livre aparente, para estas colunas deve estar relacionada com a perda gradual de massa de gasolina em função da evaporação. A diminuição da espessura fase livre real também está relacionada com as perdas de massa, mas ocorreu de forma abrupta nas duas colunas. O poço responde mais prontamente a qualquer variação do sistema enquanto o meio responde em um espaço de tempo mais dilatado. A diferença entre as duas colunas foi que a queda abrupta ocorreu por volta do 40º dia na Coluna 1 e por volta do 25º dia na Coluna 3. Entretanto as evidências parecem conduzir a maior atividade da evaporação que causa também variação das características da gasolina com aumento da densidade e das tensões interfaciais.

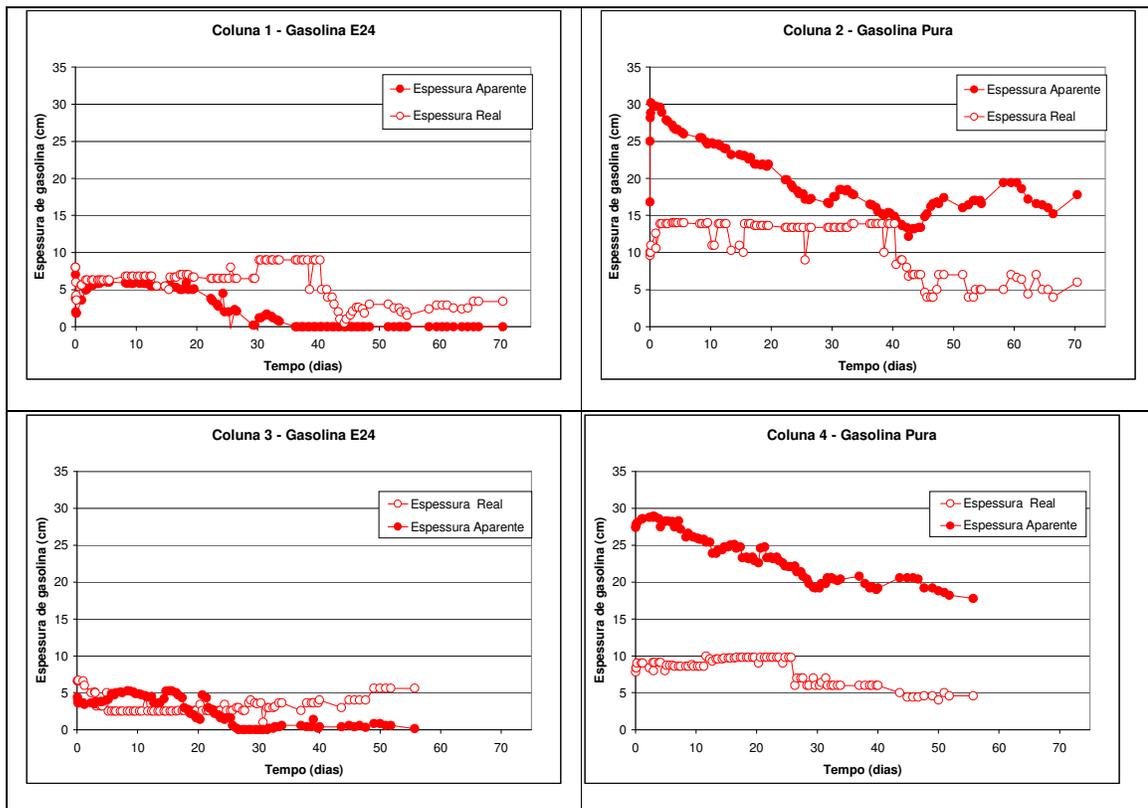


Figura 5.14. Espessuras de gasolina real e aparente para as 4 colunas

Nas colunas com gasolina E24 a espessura aparente seguiu o mesmo comportamento para as duas colunas, mantendo-se inicialmente em torno de um valor, mostrando uma tendência de queda e praticamente desaparecendo na segunda metade do experimento. Há uma queda mais acentuada por volta do 15^o nas duas colunas, o que pode ser relacionado com o aparecimento das faixas de areia escurecida por volta do 10^o dias nas colunas. A fase livre real na Coluna 1 mostra uma espessura inicial mais ou menos fixa em torno de 7cm, com uma subida para 9cm do 30^o ao 40^o dia e queda para valores em torno de 4cm até o fim do experimento. A Coluna 3 mostra uma queda rápida de 7cm para 3cm em 5 dias permanecendo com este valor até o 28^o dia quando há uma tendência de aumento para valores que oscilam em torno de 4cm. O que parece ser um aumento da espessura de fase livre nas colunas com gasolina E24 deve ser, na realidade, a descontinuidade da fase livre no meio, este aumento ou expansão ocorre após o desaparecimento da gasolina no poço. A descontinuidade da fase no meio faz com que apareçam porções de saturação variável no meio, já que o modelo de variação gradual e linear da saturação residual é teórico e não se reproduz na realidade. A Figura 5.13.b. mostra a Coluna 1 pouco antes do completo desaparecimento da gasolina na poço, é possível ver nesta figura algumas porções descontínuas de gasolina no meio. Estas porções descontínuas continuam a evaporar e vão diminuindo como pode-se perceber na Coluna 1, que foi observada por mais tempo e onde se nota uma diminuição desta espessura no meio após a expansão.

Apesar do comportamento muito semelhante na evolução das espessuras nas 4 colunas, houve uma discrepância razoável na grandeza das espessuras reais em relação ao primeiro e ao segundo par de colunas. Enquanto a Coluna 1 inicia o experimento com uma espessura real em torno de 14cm a Coluna 3 apresenta-se com um valor em torno de 9cm. Da mesma forma a Coluna 1 aparece com uma espessura real de 7cm e a Coluna 3 com 4cm. Esta diferença deve estar relacionada com a não homogeneidade da franja capilar antes do início da injeção da gasolina. As colunas 1 e 2 apresentaram uma declividade da franja capilar, iniciando mais alta na parte posterior da coluna e descendo em direção ao poço na parte anterior da coluna o que permitiu maior acúmulo de gasolina na parte anterior. Como as medições foram feitas na parte anterior foram lidos valores de espessura mais altos. Por outro lado, as leituras no poço apresentaram valores mais próximos ente os dois pares de colunas.

Para testar a concordância entre as espessuras das duas baterias de experimentos foi feito um teste de hipóteses para comparação entre as médias das espessuras. A hipótese nula é que as médias entre as espessuras de fase livre são iguais entre as colunas com gasolina pura e entre as colunas com E24. Desta forma foram feitos quatro testes, um para a espessura aparente, comparando o valor das médias das Colunas 1 e 3 e das Colunas 2 e 4 e outro para a

espessura real, comparando as médias das Colunas 1 e 3 e também 2 e 4. O nível de significância adotado foi de 95%. Os resultados podem ser vistos na Tabela 5.6. O único teste em que a hipótese de igualdade das médias foi aceita foi para a espessura aparente nas colunas com E24. Esta não concordância evidencia a dificuldade de repetição exata do experimento. As diferenças verificadas nas espessuras de produto e nas alturas das interfaces se devem à diferença na saturação das colunas antes da injeção da fase livre, o que está relacionado com o empacotamento e a dificuldade encontrada em impedir a formação de estratos durante a colocação da areia nas colunas. A influência do poço na drenagem das colunas 1 e 2 e o tempo de repouso, que parece ter sido insuficiente, também contribuíram para a formação de uma inclinação na franja capilar. Isto explica a média de espessuras reais na coluna 2 terem sido bem maiores do que na coluna 4. Nas colunas 3 e 4 estes problemas foram minimizados pela drenagem mais lenta das colunas e maior tempo de repouso da coluna antes da injeção de gasolina. Mais repetições do experimento poderiam trazer esclarecimentos sobre a reprodutibilidade e diminuir o erro, mas devido o longo tempo necessário para cada experimento está será uma das recomendações para trabalhos futuros.

Tabela 5.6. Teste de hipóteses da igualdade das médias entre as duas baterias de experimentos

	Hipótese	Média testada	Intervalo de aceitação de H_0	Resultado
Espessura aparente colunas 1 e 3 (com etanol)	$H_0: \mu_3 = \mu_1 = 2,4$ $H_1: \mu_3 \neq 2,4$	2,47	1,99 \Leftrightarrow 2,81	Aceita H_0
Espessura aparente colunas 2 e 4 (sem etanol)	$H_0: \mu_4 = \mu_2 = 20$ $H_1: \mu_4 \neq 20$	23,5	19,26 \Leftrightarrow 20,68	Rejeita H_0
Espessura real colunas 1 e 3 (com etanol)	$H_0: \mu_3 = \mu_1 = 5,6$ $H_1: \mu_3 \neq 5,6$	3,42	5,31 \Leftrightarrow 5,84	Rejeita H_0
Espessura real colunas 2 e 4 (sem etanol)	$H_0: \mu_3 = \mu_1 = 10,7$ $H_1: \mu_3 \neq 10,7$	7,92	10,34 \Leftrightarrow 11,12	Rejeita H_0

5.3.5 Ajuste da equação do modelo conceitual aos dados do experimento

A equação do modelo conceitual, apresentada no Capítulo 4, foi testada também para os experimentos com as colunas acrílicas. O ajuste da equação foi feito da mesma forma. Entretanto, a forma da equação do modelo conceitual sofreu algumas modificações em função das diferenças dos dois experimentos. Nas colunas de vidro as medições foram feitas a partir do topo do empacotamento, enquanto para as colunas acrílicas as medições foram feitas a partir da base da coluna. A representação do modelo conceitual com as modificações pode ser vista na

Figura 5.15. A equação com estas modificações pode ser vista em (5.1). O ajuste foi feito separando-se os termos relacionados ao poço e ao meio. Na equação (5.1) os termos à esquerda da igualdade são relativos ao poço e os termos à direita da igualdade relativos ao meio. Estes dois termos são calculados com os dados do experimento. Caso o ajuste fosse perfeito, os dois termos seriam iguais. Para medir o erro do ajuste (δ) os dois termos são subtraídos e divididos pelo valor do termo poço, assim tem-se o erro percentual do ajuste.

$$\rho_G \cdot g \cdot E_{Ap} + \rho_w \cdot g \cdot h_{\text{água}}^{\text{poço}} = \rho_w \cdot g \cdot h_{\text{água}} - P_c^{WG} + \rho_G \cdot g \cdot E_R - P_c^{GA} \quad (5.1)$$

Um resumo com as médias e desvios padrão do erro percentual do ajuste, considerando todas as leituras pode ser visto na Tabela 5.7. Nesta tabela também pode ser visto o ajuste para o ângulo de contato entre gasolina e água levemente maior do que zero (36°), da mesma forma como foi feito no experimento com colunas de vidro. O uso de areia de quartzo puro faz com que este meio poroso tenha características bem próximas das características das esferas de vidro no que se refere ao tipo de material e como a molhabilidade é função do meio poroso e dos fluidos é de se esperar que seja parecida para os dois meios porosos. É verdade que a forma dos grãos é completamente diferente, mas parte-se do pressuposto que considerar a molhabilidade parecida dos dois meios é uma boa aproximação.

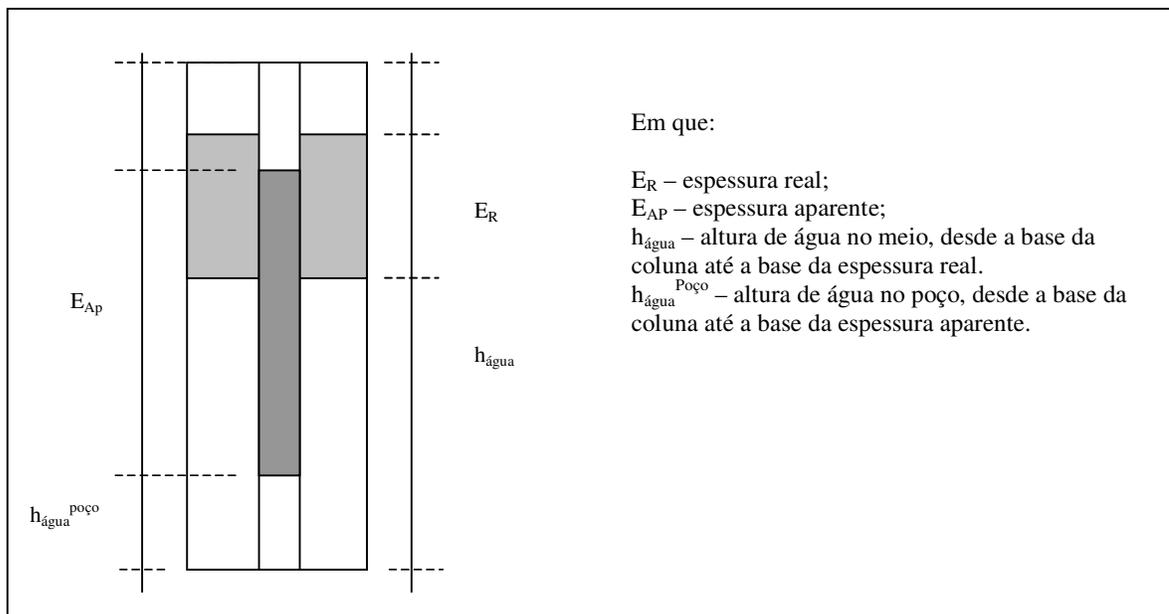


Figura 5.15. Modelo Conceitual adotado para relacionar espessuras real e aparente

Tabela 5.7. Variação do erro percentual no ajuste o modelo conceitual aos dados

Ângulo de contato	Coluna 1		Coluna 2		Coluna 3		Coluna 4	
	Média	Desvio padrão						
0°	5,1	2,4	-0,1	1,4	2,3	1,3	-1,8	1,5
36°	4,4	2,4	-1,1	1,4	1,7	1,3	-2,8	1,5

Os gráficos mostrando a distribuição dos erros percentuais podem ser vistos na Figura 5.16.

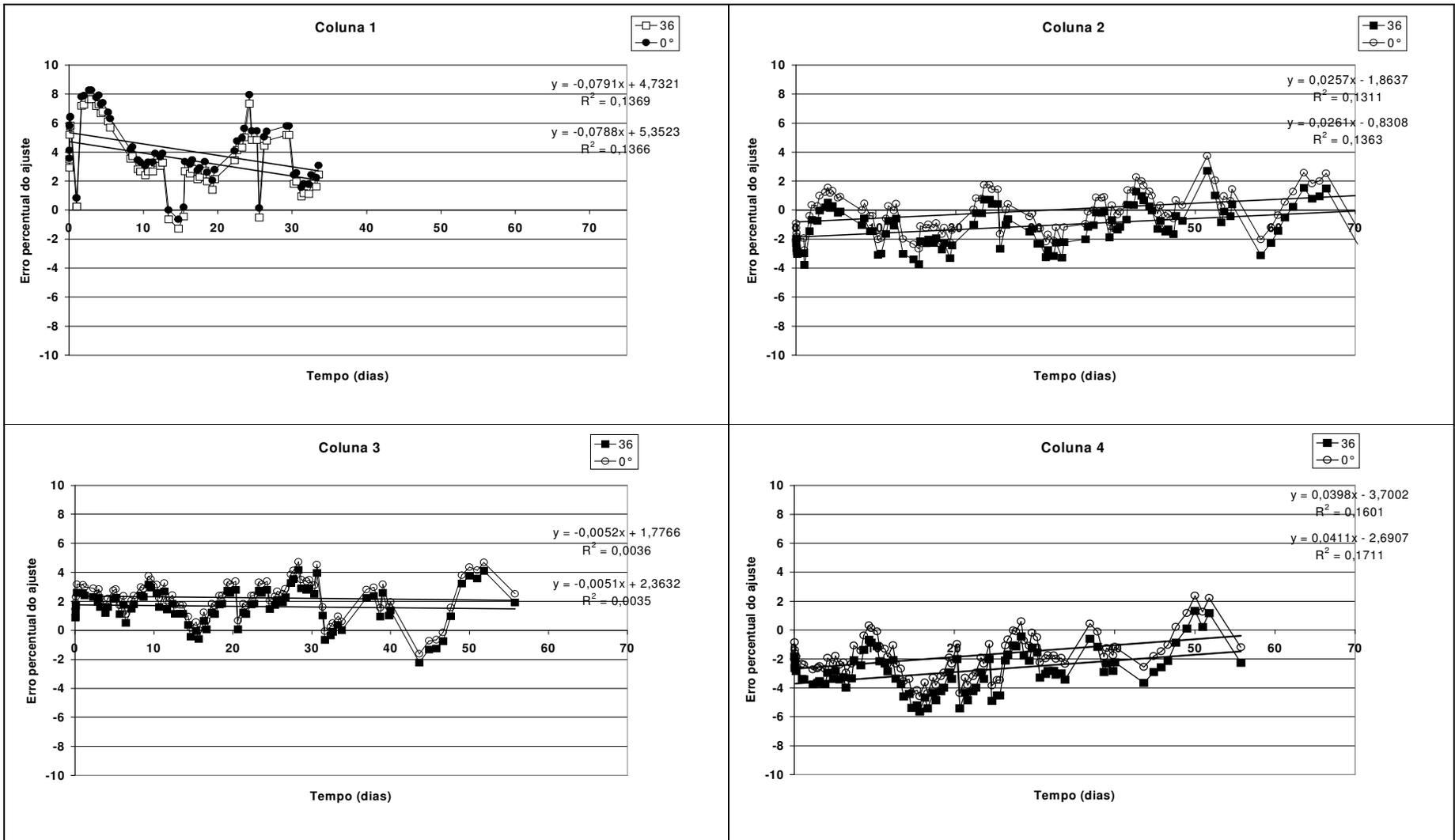


Figura 5.16. Variação do erro percentual do ajuste da equação do modelo conceitual com a variação do ângulo de contato

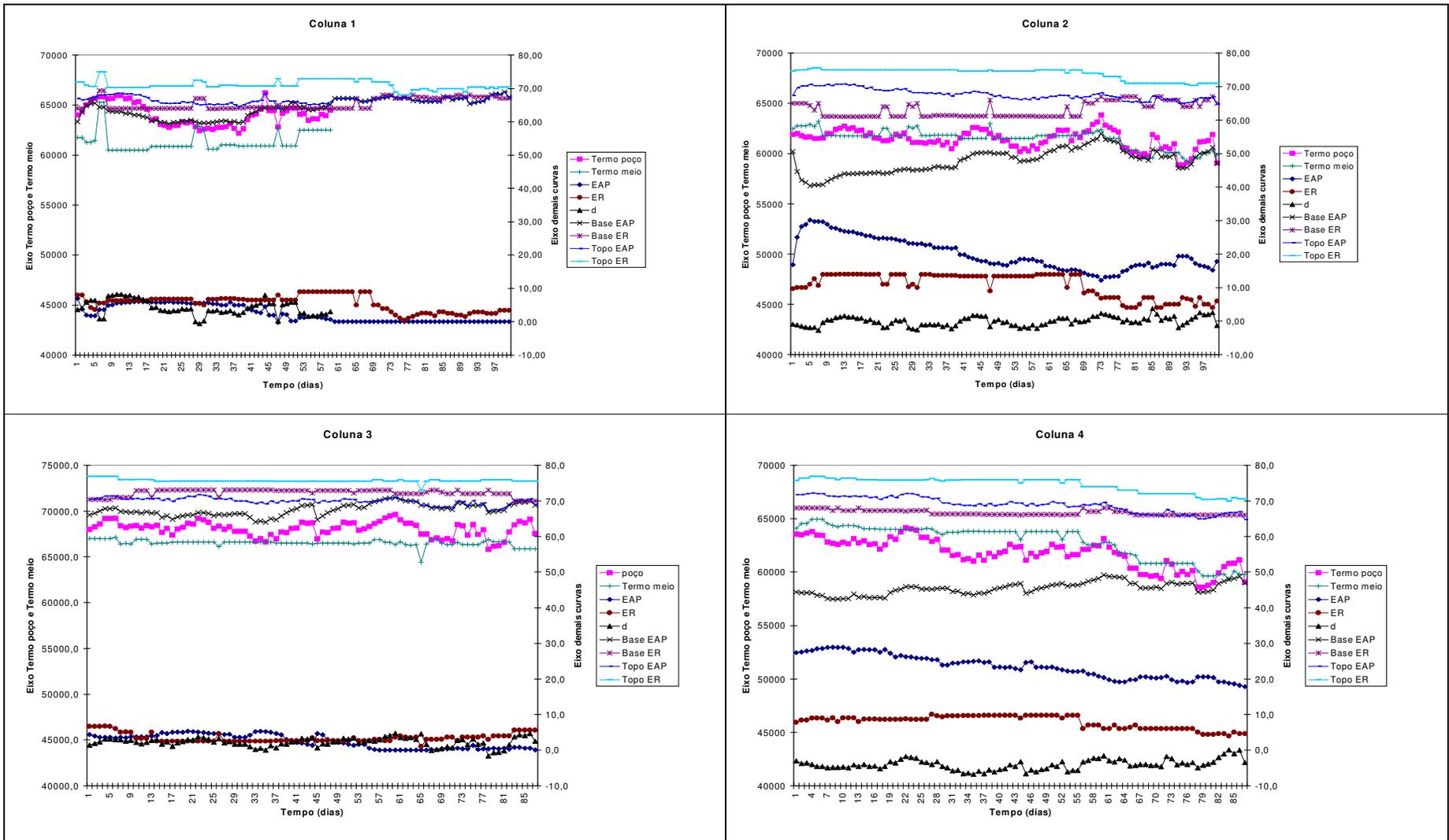


Figura 5.17. detalhamento das alturas das interfaces, espessuras, termos da equação do ajuste e erro percentual

A primeira observação sobre o erro percentual do ajuste da equação do modelo matemático é que seus valores médios são relativamente menores do que aqueles observados nas colunas de vidro. Enquanto nas colunas acrílicas eles ficaram compreendidos entre $\pm 10\%$ nas colunas de vidro eles variaram entre -30 e 20% .

De acordo com as médias mostradas na Tabela 5.7, verifica-se que, para os experimentos em colunas com E24 a média do erro percentual diminui com o aumento do ângulo de contato, o que pode significar uma melhora no ajuste da equação. No caso das colunas ensaiadas com gasolina pura, o aumento do ângulo de contato aumenta a média do erro percentual visto que as médias nestes experimentos forneceram números negativos, indicando que o termo referente ao meio poroso é bem maior que o termo referente ao poço. Nos experimentos nas colunas de vidro este comportamento foi verificado apenas no experimento 1, em que a evaporação foi fator importante. No caso dos experimentos nas colunas acrílicas, como não há aporte de gasolina e o experimento se desenvolve ao longo de mais de 50 dias a evaporação deve ser um fator que influencia nos níveis dos fluidos.

A distribuição do erro percentual e sua variação com o ângulo de contato podem ser vistas na Figura 5.16. Na figura pode-se perceber uma melhora do ajuste com a variação do ângulo de contato para as Colunas 1 e 3, que foram ensaiadas com E24. Nestes casos, o aumento do ângulo de contato aproxima o erro percentual de zero, apesar da grande variação do erro percentual verificada ao longo do experimento. Nestes experimentos o erro percentual, assim como o ajuste da equação do modelo conceitual, deixou de ser feito quando o produto desapareceu do poço de monitoramento, porque nestas situações o modelo conceitual proposto não se aplica, uma vez que foi formulado com base na existência e no equilíbrio de dois líquidos diferentes.

Nas colunas com gasolina pura o ajuste se mostrou melhor para o ângulo de contato igual a zero e piorou com o aumento do ângulo de contato, tornando a média negativa, o que indica que o termo da equação referente ao meio está com valores maiores que o termo referente ao poço. Como o termo referente ao meio apresenta dois termos negativos que são as pressões capilares, a diferença entre o termo poço menos meio somente seria negativa se o termo meio fosse bem maior do que o termo poço, o que ocorreria com valores de espessuras no meio bastante grandes ou com valores de pressões capilares baixas. As pressões capilares de fato são menores do que aquelas usadas nas colunas de vidro em função das gasolinas serem diferentes e portanto suas tensões interfacial e superficial também serem diferentes. Os valores das pressões capilares usadas nos experimentos das colunas acrílicas foram:

- pressão capilar gasolina-ar de 5103 din/cm^2 e gasolina E24-ar igual a 4942 din/cm^2 ,

- pressão capilar água-gasolina de 3202 e 2561 din/cm^2 para ângulos de contato 0° e 36° graus
- e pressão capilar água-gasolina E24 de 2001 e 1600 din/cm^2 para os mesmos ângulos de contato.

Verifica-se ainda que a Coluna 4 apresenta valores de erro percentual mais negativos do que a Coluna 2.

Para avaliar o ajuste da equação aos dados experimentais foi realizado o teste de hipóteses com a hipótese nula de que o erro percentual é igual a zero. Considerando um nível de significância igual a 95% os resultados encontrados para o teste são mostrados na Tabela 5.8. A hipótese nula foi aceita apenas para a Coluna 2 que foi ensaiada com gasolina pura. No caso das colunas com E24 o teste não foi aceito.

Tabela 5.8. Teste de hipóteses da média do erro percentual ser igual a zero

Coluna		Ângulo de contato	
		0°	36°
1	Média do erro percentual	4,145	3,519
	Intervalo de aceitação de H_0	$\pm 0,905$	$\pm 0,908$
	Resultado do teste	Rejeita H_0	Rejeita H_0
2	Média do erro percentual	-0,071	-1,115
	Intervalo de aceitação de H_0	$\pm 0,276$	$\pm 0,278$
	Resultado do teste	Aceita H_0	Rejeita H_0
3	Média do erro percentual	2,253	1,664
	Intervalo de aceitação de H_0	$\pm 0,308$	$\pm 0,311$
	Resultado do teste	Rejeita H_0	Rejeita H_0
4	Média do erro percentual	-1,804	-2,842
	Intervalo de aceitação de H_0	$\pm 0,354$	$\pm 0,354$
	Resultado do teste	Rejeita H_0	Rejeita H_0

Na Figura 5.16 verifica-se que todos os experimentos demonstraram oscilação acentuada do erro percentual. Para verificar a procedência desta variação foram analisadas as curvas das espessuras de produto, das posições das interfaces gasolina-ar e gasolina-água, do erro e das parcelas poço e meio, separadas, que podem ser vistas na Figura 5.17. Desta análise verificou-se na Coluna 1 que as variações de maior amplitude com rápidas quedas ou subidas são devidas a variações da interface gasolina/água no meio (a variação neste experimento desta interface foi acompanhada de variação quase idêntica da interface gasolina ar no meio). As variações de menor amplitude que se verificam de uma leitura para a seguinte e a tendência da forma da curva são ocasionadas especialmente pela variação das duas interfaces no poço que mostraram variações maiores de uma leitura para a outra assim como variações

mais acentuadas ao longo do tempo. Na Coluna 3 verificou-se menores variações e as mesmas variações de tendência e de diferenças entre leituras consecutivas. O comportamento foi o mesmo da Coluna 1.

Com relação às colunas 2 e 4 a variação do erro também é ocasionada principalmente pela variação diária das interfaces dentro do poço, mas no caso destas colunas a variação das interfaces gasolina-ar e gasolina-água, não obedecem padrões parecidos como no caso da Coluna 1. Ao contrário, estas duas interfaces parecem se aproximar, indicando uma diminuição da espessura de gasolina no poço.

A variação mais acentuada dos níveis dentro do poço parece estar relacionada com a resposta mais rápida do poço às variações de temperatura. No caso de uma situação de campo este tipo de variação não seria esperada, já que a temperatura no solo, ao nível do lençol freático, varia pouco. Apesar da temperatura não ter sido controlada ao longo do experimento, verificou-se que sua alteração provocou condensação de gotículas de água dentro da coluna, que puderam ser observadas em suas paredes em algumas ocasiões. Outro indício que leva a apontar a temperatura como um fator de variação do valor do erro foi o fato das leituras serem feitas uma durante a manhã e outra no fim do dia. Assim o intervalo que separa a maioria das leituras é de 12 horas, sendo que uma vai refletir as alterações do dia e a outra as alterações da noite. Esta pode ser uma justificativa da grande oscilação do erro percentual de ponto para ponto. Soma-se ainda o fato da equação do modelo conceitual apresentar certa sensibilidade ao parâmetro espessura aparente.

A tentativa de ajuste de retas aos erros percentuais mostrados na Figura 5.16 fornece as equações mostradas na Tabela 5.9. Os valores de (R^2) para ajuste linear são muito baixos para todas as retas, o que era de se esperar já que os pontos dos erros percentuais variam muito de ponto para ponto em torno de uma reta. Entretanto esta reta mostrada nas equações apresenta inclinação muito próxima de zero (sempre menor que 0,08) o que indica que a reta é quase paralela ao eixo das abscissas. A inclinação da reta, mesmo sendo muito próxima de zero apresenta valores negativos para os experimentos com gasolina E24 e valores positivos para a gasolina pura o que indica que no caso da gasolina E24 o termo poço apresenta maior diminuição do que no caso da gasolina pura. O intercepto que também deveria ser igual a zero apresenta um valor cada vez mais negativo para o caso do aumento do ângulo de contato nas colunas com gasolina pura. No caso das colunas com gasolina E24 o intercepto diminui de valor e se aproxima de zero com o aumento do ângulo de contato.

Tabela 5.9. Ajuste de retas aos erros percentuais

	0°	R ²	36°	R ²
C1	$y = -0,078x + 5,35$	0,136	$y = -0,079x + 4,73$	0,137
C2	$y = 0,026x - 0,83$	0,136	$y = 0,025x - 1,86$	0,131
C3	$y = -0,005x + 2,36$	0,003	$y = -0,005x + 1,77$	0,003
C4	$y = 0,041x - 2,69$	0,171	$y = 0,039x - 3,7$	0,16

Nos experimentos com a gasolina pura, se o efeito de escala não mascarar completamente a ocorrência, o fenômeno de Marangoni devido à transferência de substâncias pouco solúveis da fase de menor viscosidade para a fase de maior viscosidade deve ocorrer na escala do poro. Sua ocorrência altera os valores de tensão interfacial como foi observado no capítulo 3 e também promove pulsos nas interfaces de contato entre os fluidos. Entretanto não possível identificar e nem refutar sua ocorrência nos experimentos na coluna acrílica. No caso das colunas com E24 o efeito Marangoni devido a transferência de massa seria preponderante mas apenas no início do experimento, possivelmente cessando com o equilíbrio da transferência de massa.

A maior heterogeneidade provocada pelo uso de um meio poroso natural dificultou a verificação da relação entre as espessuras de produto por ter inserido muitas novas variáveis no problema. A variação da porosidade por exemplo, não permitiu empacotar a coluna de forma a garantir uma porosidade completamente uniforme. A influência do poço na drenagem e no estabelecimento da franja capilar também foram fatores que influenciaram a distribuição da espessura real nas colunas. A forma dos grãos, por não ser esférica, acarreta variações no ângulo de contato que não podem ser exatamente representadas pela observação do micromodelo até mesmo porque a superfície dos grãos não é regular como no material vidro, o que também acarreta variação daquele parâmetro (Dullien, 1992).

Apesar destas novas variáveis, que de certa forma mascararam os resultados do experimento, o único teste de hipóteses que aceitou a hipótese do erro percentual ser igual a zero ocorreu em uma coluna ensaiada com gasolina pura. Apesar desta observação não ser fortemente conclusiva, já que de duas colunas uma forneceu resultado positivo, teríamos 50% de ocorrência, este resultado que ainda aponta para um melhor ajuste do modelo conceitual à coluna com gasolina pura. E, no caso das colunas com E24, como não houve aceitação para nenhuma das colunas, há um indicativo de que a equação não se ajustou adequadamente para esta situação. Possivelmente neste caso pela variação da evaporação, já que este foi o fator

preponderante nestes experimentos de longa duração, uma vez que a transferência de massa deve se processar apenas nos primeiros dias já que o efeito Marangoni é um acelerador desta transferência. Assim a evaporação e a variação que produz na densidade dos fluidos e também na tensão interfacial deve ser a responsável pela variação das espessuras ao longo do tempo, neste experimento. Em uma situação real de campo, a evaporação também será fator importante, assim possivelmente na transposição de uma equação desta natureza para campo talvez fosse necessário a inclusão da variação dos parâmetros por este fator. A evaporação da E24 ainda não foi tema de nenhum estudo, e pelo fato da presença do etanol e seu coeficiente de partição diferenciado da gasolina bem como da alteração da atividade da mistura por sua presença podem ser indícios de que a evaporação da E24 também seja diferente da gasolina pura.

5.4 Conclusões

- Nos primeiros instantes após a injeção de produto nas colunas, a fase livre aparece primeiro no meio poroso do que no poço, demonstrando que o poço não representou um caminho preferencial de migração da gasolina. A fase livre, ao entrar no poço, demonstra comportamento diferente em relação às colunas gasolina e com E24. Nas colunas com gasolina pura, a fase livre entra no poço e faz com que a espessura aparente aumente muito e rapidamente até um certo valor, e depois passe a diminuir de espessura lentamente. No caso das colunas com gasolina E24, a fase livre entra no poço, aumenta a espessura um pouco, depois a espessura diminui até quase desaparecer e posteriormente volta a aumentar lentamente. Depois destes momentos iniciais as espessuras se estabilizam e passam a sofrer variações mais lentas. As espessuras de gasolina pura foram sempre bem maiores do que as espessuras da gasolina E24, tanto no meio quanto no poço, mas muito mais notadamente neste último.
- As espessuras de gasolina pura são muito maiores do que as espessuras com E24 especialmente no caso das espessuras reais.
- As medidas das elevações das interfaces dos fluidos nos dois pares de colunas com gasolina pura e com gasolina E24, demonstraram maior variação no poço. Possivelmente pela variação de temperatura ser mais rápida no poço do que no meio.
- A fase livre desapareceu no poço de monitoramento das colunas ensaiadas com etanol. Na Coluna 1 o desaparecimento ocorreu aos 35 dias de experimento e na Coluna 3 a gasolina desapareceu aos 27 dias do início do experimento e voltou a aparecer quase como um

filme no 31^o. Este desaparecimento pode estar relacionado à transferência de massa do etanol da fase oleosa para a água e à variação ocasionada pela evaporação.

- A evolução da fase livre real e aparente para as colunas com gasolina pura e com E24 demonstrou uma diminuição gradual da espessura aparente para as colunas 2 e 4. As espessuras reais para as duas colunas mostraram uma tendência a um valor fixo inicial e uma queda abrupta no 40^o para a Coluna 2 e no 25^o para a Coluna 4. A diminuição das espessuras nestas colunas pode estar relacionada à evaporação da gasolina e à alteração as molhabilidade.
- A espessura aparente de fase livre nas colunas com gasolina E24 apresenta um valor praticamente constante até por volta do 15^o dia, e uma redução acentuada a partir deste momento, chegando ao completo desaparecimento na Coluna 1 e a filmes pouco espessos na Coluna 3.
- Observou-se diferenças nas leituras das espessuras reais entre os pares de colunas. Esta discrepância deve estar associada às diferenças de empacotamento, de saturação e de drenagem das colunas, que apesar de muitos cuidados não puderam ser completamente evitadas.
- Um teste de hipóteses realizado para comparar a igualdade das médias das espessuras das duas baterias de experimento demonstrou concordância entre as médias apenas para a espessura aparente para as colunas com E24 (Coluna 1 e 3). As outras médias ficaram dentro do intervalo de rejeição desta hipótese que foi gerado com um nível de significância de 5%. A não concordância entre as médias demonstrou uma dificuldade de reprodução dos experimentos. Entretanto o comportamento tanto do nível dos fluidos quanto da evolução das espessuras foi reproduzido, qualitativamente, nas duas baterias de experimentos.
- O ajuste da equação do modelo conceitual demonstrou valores dos erros percentuais entre os termos meio e poço oscilantes em torno de um eixo. Esta oscilação se mostrou muito influenciada pelas variações das interfaces gasolina-água e gasolina-ar no poço de monitoramento. A fase livre aparente responde mais rapidamente às mudanças de temperatura, densidade e tensão interfacial.
- A tentativa de ajuste de retas aos erros percentuais deveria fornecer uma reta paralela ao eixo das abscissas e com intercepto igual a zero para o caso de ter sido observado um erro percentual igual a zero em todos os momentos do experimento o que corresponderia a um ajuste perfeito da equação do modelo conceitual aos dados do experimento. As retas ajustadas mostraram inclinações muito próximas de zero para todos os experimentos (sempre menor que 0,08) e interceptos que variaram de -3,7 até 5,35. O aumento do

ângulo de contato mostrou uma melhora do ajuste por diminuir o intercepto para o caso das colunas com gasolina E24 e demonstrou uma piora do ajuste por tornar mais negativo o valor do intercepto para as colunas com gasolina pura. Para estas colunas, o melhor ajuste se deu para o ângulo de contato igual a zero.

- O teste de hipóteses para o erro percentual igual a zero foi aceito com nível de significância de 95% apenas para a Coluna 2 ensaiada com gasolina pura. Apesar de uma entre duas colunas apresentar o aceite do ajuste, este resultado confirma os experimentos das colunas de vidro em que o ajuste da equação do modelo conceitual foi melhor para os ensaios com gasolina pura.
- O mesmo teste de hipótese, para as colunas com E24 não foi aceito, também confirmando a tendência demonstrada nas colunas de vidro.
- Nos experimentos com a gasolina pura, se o efeito de escala não mascarar completamente a ocorrência, o fenômeno de Marangoni devido a transferência de substâncias pouco solúveis da fase de menor viscosidade para a fase de maior viscosidade deve ocorrer no nível do poro. Sua ocorrência altera os valores de tensão interfacial como foi observado no capítulo 3 e também promove pulsos nas interfaces de contato entre os fluidos. Entretanto não possível identificar e nem refutar sua ocorrência nos experimentos na coluna acrílica. No caso das colunas com E24 o efeito Marangoni devido a transferência de massa seria preponderante mas apenas no início do experimento, possivelmente cessando com o equilíbrio da transferência de massa.
- Assim a tese central do trabalho não pôde ser confirmada, visto que a equação do modelo conceitual deveria ser capaz de modelar adequadamente tanto a gasolina pura quanto a E24 devido a inclusão da densidade e das tensões interfaciais e a incorporação de suas diferenças nos casos das duas gasolinas. A equação se mostrou relativamente bem ajustável ao caso da gasolina pura mas não se mostrou bem no ajuste da E24. Nos experimentos com a coluna de vidro devido a transferência de massa ser predominante e alterar completamente a densidade e as tensões interfaciais ao longo do tempo. No caso das colunas acrílicas possivelmente em função da evaporação que também altera completamente estas variáveis.

6 Conclusões e recomendações

6.1 Conclusões

A hipótese central desta tese é que é possível estabelecer uma relação matemática simples entre a espessura real e aparente da fase livre de gasolina. Se esta relação matemática se baseia em características físicas dos fluidos, a alteração nestas características, que são variáveis da relação matemática, seria suficiente para garantir a modelagem de qualquer situação de contaminação subterrânea, após atingido o equilíbrio entre os fluidos no meio poroso. Assim a relação matemática seria suficiente para modelar sistemas tão diferentes como aqueles com gasolina pura e com gasolina e etanol. Pelo fato do etanol ser altamente hidrofílico, a transferência de massa de etanol presente na gasolina para a água, que inicialmente se pensava ser apenas difusiva, seria rápida e não influenciaria decisivamente na relação entre as espessuras, e no equilíbrio a relação matemática seria válida.

O conjunto de experimentos realizados permitiu observar a variação da tensão interfacial ao longo do tempo e os fenômenos de interface que são gerados pela transferência de massa do etanol presente na gasolina para a água e ainda uma perturbação da interface de contato entre gasolina e água em sistemas completamente equilibrados que foi atribuída à transferência de substâncias pouco solúveis em água. Estas observações foram realizadas em uma escala similar à escala do poro.

Foram realizados experimentos em escala de laboratório com colunas transparentes preenchidas com meio poroso e com simulação de poços de monitoramento para verificar e medir as espessuras da fase livre no meio poroso e no poço de monitoramento.

Este conjunto experimental foi planejado para permitir o teste do modelo conceitual e da equação matemática proposta para relacionar as espessuras real e aparente de gasolina. A relação matemática proposta foi baseada em princípios de hidrostática, considerando o contato do meio poroso e do poço de monitoramento, as diferenças causadas pelos fenômenos capilares presentes no meio poroso e ausentes no poço de monitoramento e as diferenças de densidade entre os fluidos.

Na análise de sensibilidade da relação matemática proposta, os parâmetros que mostraram maior sensibilidade na equação foram a espessura aparente seguida da densidade da água e da densidade da gasolina. Como a variação da densidade da água não é muito significativa nos sistemas naturais, o parâmetro que causa maior variação na equação

possivelmente é a densidade da gasolina. A sensibilidade à espessura aparente é um fator preocupante visto que este parâmetro sofre influências mais rápidas da transferência de massa do etanol e também da variação de densidade da gasolina.

Os parâmetros que demonstraram menor sensibilidade na equação foram a tensão interfacial, a altura de ar no meio e a altura de produto no meio. A baixa variação em relação à tensão interfacial é bastante positiva visto que houve dificuldade em efetuar sua medição e também por apresentar grande variação com relação aos fenômenos de interface estudados no capítulo 3.

Os experimentos realizados com as gotas de água em gasolina indicaram a presença de fortes instabilidades da gota causadas por efeitos de superfície que foram atribuídas a um fenômeno conhecido na literatura como efeito Marangoni. O efeito Marangoni é um fenômeno de superfície que causa movimentos mecânicos da gota partindo de gradientes internos de alguma propriedade do fluido como concentrações por exemplo. Um de seus efeitos é aumentar a transferência de massa que deixa de ser apenas difusiva. Dentre as conseqüências da presença deste efeito, a aceleração da transferência de massa e as fortes instabilidades da gota são os mais importantes. Desta forma um comportamento não linear da transferência de massa foi percebido na análise dos experimentos. O ajuste de retas à plotagem da tensão interfacial em relação ao inverso da raiz quadrada do tempo deveria produzir ajustes acima de 95% para sistemas com transferência de massa apenas difusiva. O ajuste de retas foi sempre pior que o ajuste de uma função logarítmica, sendo um indício de que a transferência de massa se deve também a outro fator além da difusão, provavelmente o efeito Marangoni. Este efeito produziu dois tipos de instabilidades. O primeiro tipo, mais forte e evidente, quando se ensaiou gasolina com etanol e água que foi atribuído à hidrofília do etanol e sua rápida transferência para a água. O segundo tipo, mais sutil, só pode ser percebido nos sistemas em que o etanol não estava presente ou estava em concentrações muito baixas, ou ainda estava equilibrado previamente; nestes casos o efeito foi atribuído à transferência de massa de substância pouco solúveis da gasolina para água.

Quanto aos resultados dos experimentos em colunas, a equação do modelo conceitual ajustou relativamente bem os dados dos experimentos com gasolina pura mas não ajustou bem os experimentos com E24 nos experimentos conduzido nas colunas de vidro. Desta forma concluiu-se que a hipótese de que a transferência do etanol da gasolina para a água seria rápida e não influenciaria na relação matemática não pode ser comprovada. Provavelmente esta foi a principal causa do ajuste ter sido pior do que para a gasolina pura. Isto se deve ao fato do experimento ter se detido aos instantes imediatamente posteriores à injeção de gasolina. Nestes instantes iniciais a transferência de massa está ocorrendo, e a equação do

modelo que considera densidades e tensão interfaciais constantes não consegue modelar corretamente a situação.

No caso das colunas acrílicas, o ajuste da equação do modelo conceitual demonstrou valores dos erros percentuais entre os termos matemáticos com parâmetros relativos ao meio e ao poço, oscilantes em torno de um eixo. Esta oscilação se mostrou muito influenciada pelas variações das interfaces gasolina-água e gasolina-ar no poço de monitoramento. A fase livre aparente responde mais rapidamente às mudanças de temperatura, densidade e tensão interfacial.

Assim a tese central do trabalho não pôde ser confirmada também nos experimentos com colunas acrílicas visto que a equação do modelo conceitual deveria ser capaz de modelar adequadamente tanto a gasolina pura quanto a E24 devido a inclusão da densidade e das tensões interfaciais e a incorporação de suas diferenças nos casos das duas gasolinas. A equação se mostrou melhor ajustável ao caso da gasolina pura mas não se mostrou bem no ajuste da E24. Vale ressaltar, entretanto que o grau de exigência nos testes foi bastante rigoroso porque considerou um erro percentual entre os termos ajustados igual a zero. Nos experimentos com a coluna de vidro devido à transferência de massa ser predominante e alterar completamente a densidade e as tensões interfaciais ao longo do tempo. No caso das colunas acrílicas possivelmente em função da evaporação que também altera completamente estas variáveis ou ainda em função do efeito de Marangoni verificado nos sistemas equilibrados ou com baixa concentração de etanol.

Foi verificado que a transferência de etanol da E24 para a água foi sentida mais rapidamente no poço de monitoramento do que no meio. Por este motivo ocorre a aparente desconexão da espessura real e da aparente no início dos experimentos com E24. A tortuosidade e o fato das interfaces de contato no meio poroso serem menores e dependerem também da difusão para se transferir causam este retardo de transferência no meio em relação ao poço.

Nos experimentos com a gasolina pura, se o efeito de escala não mascarou completamente a ocorrência, o fenômeno de Marangoni devido à transferência de substâncias pouco solúveis da fase de menor viscosidade para a fase de maior viscosidade deve ocorrer no nível do poro. Sua ocorrência altera os valores de tensão interfacial como foi observado no capítulo 3 e também promove pulsos nas interfaces de contato entre os fluidos. Entretanto não foi possível identificar e nem refutar sua ocorrência nos experimentos na coluna acrílica. No caso das colunas com E24 o efeito Marangoni devido a transferência de massa seria preponderante mas apenas no início do experimento, possivelmente cessando com o equilíbrio da transferência de massa.

Concluiu-se ainda que os efeitos de Marangoni verificados nos experimentos para determinação da tensão superficial no capítulo 3, não foram nitidamente percebidos nos experimentos nas colunas mas devem contribuir com o aumento da taxa de transferência do etanol e devem também causar turbulência e instabilidade da interface de contato na escala do poro. Este deve ser o principal responsável pela diferença observada no ajuste da relação matemática para a gasolina pura e a E24.

Apesar do ajuste da equação proposta não ter se verificado de qualidade incontestável de acordo com os testes estatísticos, o uso da equação é recomendável no sentido de que atualmente não se dispõe de um método para avaliação da fase livre de gasolina misturada a etanol. Sob esta ótica o uso da relação proposta seria mais indicado do que o uso de relação completamente desprovidas de verificação. No caso da relação proposta a vantagem é que ela traz uma idéia do erro cometido no seu uso, uma vez que já foi testada. A concentração de maior esforço experimental certamente trará melhorias à relação que brevemente poderá ser usada com um erro menor. Esta é uma das recomendação deste trabalho.

Outras observações e conclusões obtidas a partir da avaliação detalhada de cada um dos experimentos são citadas na seqüência.

- As medidas da tensão interfacial da gasolina pura pelo método da gota suspensa forneceram valores entre 12,58 e 25,07 din/cm para a gasolina sem corante e 16,31 e 26,03 din/cm para a gasolina com corante oil red O. Esta variação da ordem de 50% entre os valores indica a ocorrência de fenômenos de interface no sistema, provavelmente efeito Marangoni. A medida tensão interfacial usando o método do tubo capilar forneceu os valores de 21,46 din/cm para um tubo e de 23,28 din/cm para outro.
- Não foi possível medir a tensão interfacial do sistema com gasolina e 25% de etanol. A gota demonstrou instabilidade e pulsos violentos que impediram as medições. Estes fenômenos estão associados à transferência de massa do etanol presente na gasolina para a fase água.
- A agulha de aço inox com molhabilidade convencional não permitiu as medidas da tensão interfacial do sistema gasolina-água-etanol. A gota de água subia pela agulha impedindo as medidas. A molhabilidade da agulha foi invertida por um banho de filme seco o que resolveu o problema e permitiu as medições.
- As medidas realizadas no sistema octano-água-etanol foram realizadas para comparar com o sistema gasolina-água-etanol. O octano foi escolhido por ser o componente mais

abundante da gasolina e por formar um sistema ternário portanto mais simples do que o sistema pseudo ternário formado com a gasolina.

- A tensão interfacial entre água e octano puro apresentou valor $43,884 \pm 0,7$ din/cm, muito semelhante aos valores encontrados na literatura.
- O sistema octano-água-etanol foi testado com etanol nas porcentagens 1; 1,25; 2,5; 5 e 10%. Não foi verificada variação da tensão interfacial e nem os pulsos da gota para os sistemas equilibrados em nenhuma das concentrações testadas.
- Foram observados pulsos nos sistemas não equilibrados com octano associados a efeito Marangoni devido à transferência de massa do etanol no octano para a água. Este comportamento é típico de sistemas em que o soluto é hidrofílico.
- No sistema octano-água-etanol a 10% não equilibrado não foi possível efetuar as medições devido aos pulsos violentos que deformaram a gota e a fizeram soltar rapidamente da agulha. A transferência de massa é a responsável por estes fenômenos. A tensão interfacial do sistema com 10% de etanol equilibrado foi medida com o valor aproximadamente constante de $28,43 \pm 0,27$ din/cm.
- Nos sistemas octano-água-etanol não equilibrados foi verificado o mesmo comportamento para todas as concentrações de etanol. A tensão interfacial decresce com o tempo e tende para um valor constante, quando o experimento apresenta duração suficientemente grande. Os sistemas com maior concentração nem sempre atingem este estado devido aos pulsos serem mais violentos e contribuírem para a queda da gota da agulha.
- O sistema gasolina-água-etanol foi testado nas concentrações de 1 e 2% e na ausência de etanol. As situações de teste foram: sistemas não equilibrados, sistemas pré-equilibrados e sistemas equilibrados. Em todas as situações foi verificada variação da tensão interfacial, mesmo para os sistemas sem etanol e para os sistemas equilibrados. Este comportamento não ocorreu no sistema com octano.
- Foram verificados pulsos em todos os sistemas mas a intensidade foi diferenciada. Os sistemas equilibrados e sem etanol apresentaram os pulsos mais intensos. Este comportamento se deu em função do sistema apresentar efeito Marangoni devido a duas causas diferentes. A primeira, devido à presença de etanol e a transferência de massa, justifica os pulsos que ocorreram nos sistemas com grandes concentrações de etanol. A segunda, devido possivelmente à presença de substâncias que se alinham na interface e aumentam a resistência ao livre fluxo de substâncias de uma fase para outra. Este fenômeno causa a geração de gradientes de concentração na interface que ocasionam os pulsos que permitem o trânsito e restabelecem o equilíbrio. A magnitude deste fenômeno

é bem menor do que aquele gerado pela transferência de massa o que o mascara na presença desta.

Experimentos realizados nas colunas de vidro

- No caso dos experimentos conduzidos nas colunas de vidro, os experimentos com gasolina pura apresentam comportamento semelhante com o aumento progressivo das espessuras real e aparente em função de aportes de gasolina; este aumento ocorreu na porção em que existe gasolina no meio e no poço ficando a diferença entre o topo das espessuras e a base das espessuras praticamente constante. Entretanto o valor das diferenças entre o topo e a base das espessuras não se mostrou igual às alturas capilares para o meio poroso e os pares de fluidos;
- Nas colunas de vidro há um comportamento semelhante entre os primeiros experimentos realizados no empacotamento em que a base da espessura aparente apresenta valores variáveis. Mas os experimentos subseqüentes ao primeiro do empacotamento também apresentam comportamento semelhante com o estabelecimento da base da espessura aparente em torno de um valor mais ou menos fixo, o mesmo ocorrendo com base da espessura real;
- Os experimentos com E24 apresentaram resultados semelhantes entre si, mas diferentes daqueles com gasolina pura. As espessuras real e aparente são consideravelmente menores nos experimentos com gasolina E24;
- Nos experimentos com E24, os primeiros eventos não apresentam conexão entre a base da espessura real e o topo da espessura aparente estando separados por uma distância que vai diminuindo à medida que mais gasolina E24 é adicionada ao sistema;
- Há uma tendência inicial de, depois de estabelecida espessura aparente, ocorrer uma diminuição desta espessura, mesmo com mais aporte de E24 no sistema;
- Após a diminuição inicial de espessura aparente ocorre um aumento nos eventos finais dos experimentos com E24;
- A diferença verificada entre o Experimento 7 e os Experimentos 8 e 9, todos com gasolina E24, se deve ao fato do experimento 7 ser continuação do Experimento 6, inicialmente realizado com gasolina pura no mesmo empacotamento, sem limpeza;
- O estudo da diferença verificada entre o topo e a base das espessuras real e aparente demonstrou que, para o caso da gasolina pura, as diferenças entre os topos das duas espessuras é quase constante, da mesma forma que as diferenças entre as bases das espessuras. Isto demonstra que as injeções de gasolina na coluna promovem aumento

das espessuras em função do aumento da diferença entre o topo da espessura aparente e o topo da espessura real, esta diferença apresentando uma tendência crescente e praticamente linear. Entretanto o valor destas diferenças dos topos e das bases não é igual ao valor da ascensão capilar gasolina-ar e nem igual ao valor da ascensão capilar gasolina-água.

- O estudo das diferenças entre topo e base para os experimentos com E24 não demonstrou valores constantes nem para o topo nem para a base. A diferença entre as bases demonstrou tendência ascendente enquanto a diferença entre as bases e a diferença topo aparente e base real demonstraram tendência descendente. As curvas não se mostraram exatamente lineares;
- Foi proposto um modelo hidrostático em equilíbrio que considera as pressões capilares e as diferenças de densidade dos fluidos para modelar o sistema testado em laboratório. O sistema foi considerado como um manômetro em forma de U em que uma coluna do U representa o meio poroso e a outra o poço de monitoramento. O equacionamento do modelo foi baseado no princípio de Pascal. Na coluna que representa o meio poroso além das densidades, a pressão capilar age na interface entre os fluidos e foi considerada na equação de Pascal. O uso deste princípio evita a fixação da interface em uma posição absoluta e a necessidade de relacionar as diferenças entre topo e base como sendo iguais às pressões capilares o que se mostrou uma aproximação ruim no estudo feito destas diferenças.
- A verificação qualitativa do ângulo de contato entre a gasolina e a água em um micromodelo de vidro demonstrou que este ângulo de fato é próximo de zero para a maior parte dos casos, mas apresentou também interfaces em que o ângulo era levemente maior do que zero. Como a equação do modelo conceitual apresentou baixa sensibilidade ao ângulo de contato, este parâmetro foi variado na tentativa de melhorar o ajuste da equação aos dados experimentais. Entretanto o experimento para verificação do ângulo sugere que esta variação deve ser pequena, com valores próximos de zero.
- Foi testado o ajuste dos dados dos experimentos ao equacionamento proposto e verificou-se que a equação ajustou razoavelmente bem os experimentos realizados com gasolina pura no caso da gasolina REFAP. Os experimentos realizados com gasolina API apresentaram erros percentuais bastante variáveis. O teste de hipóteses de que a média dos valores do erro seria igual a zero foi aceito para o experimento 1 e com variação do ângulo de contato para valores menores do que 36° seria aceito para os experimentos 4, 5 e 6.

- Quanto aos experimentos com E24 a equação do modelo conceitual proposto não se ajustou bem aos experimentos. O teste estatístico de igualdade da média do erro percentual igual a zero foi recusado a um nível de significância de 5%, para os experimentos 8 e 9 e aceito para o experimento 7. Entretanto o experimento 7 foi conduzido em empacotamento contaminado inicialmente com gasolina pura.
- Outro teste estatístico foi conduzido reorganizando a equação do modelo matemático de forma que esta reta tenha intercepto igual à soma das pressões capilares dividida pela aceleração da gravidade e que sua inclinação seja de 45° . A hipótese nula para este teste é que de que não existe correlação entre as duas variáveis desta reta. Neste caso apenas para os experimentos 7 e 8 com E24 a hipótese nula foi aceita (com nível de significância de 5%), demonstrando que a equação do modelo conceitual não é bem ajustada no caso dos experimentos com E24.
- Pelos testes de hipóteses, não se pode afirmar, com um nível de significância de 5%, que não existe correlação entre as variáveis espessura real e aparente para os experimentos conduzidos com gasolina pura na coluna de vidro. Por outro lado os mesmos testes levaram a concluir que no caso dos experimentos com a gasolina E24 não existe correlação pelo modelo conceitual adotado entre as duas variáveis. Neste caso há necessidade de se buscar alguma modificação na equação para que possa representar os dados do experimento. Esta modificação deve estar relacionada com a transferência de massa em função da passagem de etanol da gasolina para a água e todas as conseqüências desta transferência que se traduzem em alterações da densidade e da tensão superficial e interfacial.
- A presença do etanol na gasolina e não na água inicialmente, faz que o equilíbrio não exista no início do contato entre gasolina e água. Possivelmente, após a transferência e o equilíbrio ser atingido talvez a mesma equação pudesse ser usada, mas os valores de densidade da água, da gasolina e as tensões interfaciais e superficiais a serem usadas na equação devem ser aquelas do equilíbrio e não as iniciais dos fluidos antes da contaminação.

Experimentos conduzidos nas colunas acrílicas

- Nos primeiros instantes após a injeção de produto nas colunas, a fase livre aparece primeiro no meio poroso do que no poço, demonstrando que o poço não representou um caminho preferencial de migração da gasolina. A fase livre, ao entrar no poço, demonstra comportamento diferente em relação às colunas gasolina e com E24. Nas colunas com gasolina pura, a fase livre entra no poço e faz com que a espessura aparente

aumente muito e rapidamente até um certo valor, e depois passe a diminuir de espessura lentamente. No caso das colunas com gasolina E24, a fase livre entra no poço, aumenta a espessura um pouco, depois a espessura diminui até quase desaparecer e posteriormente volta a aumentar lentamente. Depois destes momentos iniciais as espessuras se estabilizam e passam a sofrer variações mais lentas. As espessuras de gasolina pura foram sempre bem maiores do que as espessuras da gasolina E24, tanto no meio quanto no poço, mas muito mais notadamente neste último.

- As medidas das elevações das interfaces dos fluidos nos dois pares de colunas com gasolina pura e com gasolina E24 demonstraram maior variação no poço. Possivelmente pela variação de temperatura ser mais rápida no poço do que no meio.
- A fase livre desapareceu no poço de monitoramento das colunas ensaiadas com etanol. Na Coluna 1 o desaparecimento ocorreu aos 35 dias de experimento e na Coluna 3 a gasolina desapareceu aos 27 dias do início do experimento e voltou a aparecer quase como um filme no 31^o. Este desaparecimento pode estar relacionado à transferência de massa do etanol da fase oléica para a água e à variação ocasionada pela evaporação.
- A evolução da fase livre real e aparente para as colunas com gasolina pura e com E24 demonstrou uma diminuição gradual da espessura aparente para as colunas 2 e 4. As espessuras reais para as duas colunas mostraram uma tendência a um valor fixo inicial e uma queda abrupta no 40^o para a Coluna 2 e no 25^o para a Coluna 4. A diminuição das espessuras nestas colunas pode estar relacionada à evaporação da gasolina e à alteração as molhabilidade.
- A espessura aparente de fase livre nas colunas com gasolina E24 apresenta um valor praticamente constante até por volta do 15^o dia, e uma redução acentuada a partir deste momento, chegando ao completo desaparecimento na Coluna 1 e a filmes pouco espessos na Coluna 3.
- Observaram-se diferenças nas leituras das espessuras reais entre os pares de colunas. Esta discrepância deve estar associada às diferenças de empacotamento, de saturação e de drenagem das colunas, que apesar de muitos cuidados não puderam ser completamente evitadas.
- Um teste de hipóteses realizado para comparar a igualdade das médias das espessuras das duas baterias de experimento demonstrou concordância entre as médias apenas para a espessura aparente para as colunas com E24 (Coluna 1 e 3). As outras médias ficaram dentro do intervalo de rejeição desta hipótese que foi gerado com um nível de significância de 95%. A não concordância entre as médias demonstrou uma dificuldade de reprodução dos experimentos. Entretanto o comportamento tanto do nível dos fluidos

quanto da evolução das espessuras foi reproduzido, qualitativamente, nas duas baterias de experimentos.

- A tentativa de ajuste de retas aos erros percentuais deveria fornecer uma reta paralela ao eixo x e com intercepto igual a zero para o caso de ter sido observado um erro percentual igual a zero em todos os momentos do experimento o que corresponderia a um ajuste perfeito da equação do modelo conceitual aos dados do experimento. As retas ajustadas mostraram inclinações muito próximas de zero para todos os experimentos (sempre menor que 0,08) e interceptos que variaram de $-3,7$ até $5,35$. O aumento do ângulo de contato mostrou uma melhora do ajuste por diminuir o intercepto para o caso das colunas com gasolina E24 e demonstrou uma piora do ajuste por tornar mais negativo o valor do intercepto para as colunas com gasolina pura. Para estas colunas, o melhor ajuste se deu para o ângulo de contato igual a zero.
- O teste de hipóteses para o erro percentual igual a zero foi aceito com nível de significância de 95% apenas para a Coluna 2 ensaiada com gasolina pura. Apesar de uma entre duas colunas apresentar o aceite do ajuste, este resultado confirma os experimentos das colunas de vidro em que o ajuste da equação do modelo conceitual foi melhor para os ensaios com gasolina pura.
- O mesmo teste de hipótese, para as colunas com E24 não foi aceito, também confirmando a tendência demonstrada nas colunas de vidro.

6.2 Recomendações

- Estabelecer o equacionamento matemático da transferência de massa em presença de efeito Marangoni no sistema gasolina-água-etanol.
- Maiores investigações devem ser feitas no sentido de verificar o ajuste matemático e permitir sua associação aos fenômenos físicos verificados no nível da superfície da gota.
- Efetuar estudos mais detalhados do sistema gasolina-água-etanol para identificar quais as substâncias responsáveis pelo aumento da resistência na interface e quantificar esta resistência no caso dos sistemas com baixa transferência de massa.
- Incorporar a transferência de massa ao equacionamento da relação entre as espessuras para adequar a equação do modelo conceitual aos experimentos com E24

- Conduzir estudos em meio poroso e observar ao nível do poro com algum dispositivo de aumento para verificar a variação da interface da fase livre. O uso de micromodelos observados ao microscópio pode ser uma ferramenta para se conseguir este objetivo.
- Conduzir experimentos com meio poroso natural para aprimorar o equacionamento.
- Verificar se a inserção da variação de parâmetros com a evaporação melhora o ajuste da equação do modelo conceitual.

7 Referências Bibliográficas

ABDUL, S. A.; KIA, S. F. e GIBSON, T. L., 1989. Limitations of monitoring wells for the detection and quantification of petroleum products in soils and aquifers. Ground Water Monitoring Review. v. 9, n. 2, p. 90-99.

ADAMSON, A. W., 1990. Physical Chemistry of Surfaces. 5 ed. Nova Iorque: Wiley Interscience.

BALLESTERO, T. P.; FIEDLER, F. R. e KINNER, N. E., 1994. An investigation of the relationship between actual and apparent gasoline thickness in a uniform sand aquifer. Ground Water, v. 32, n. 5, p. 708-718. Sept.-Nov.

BEDIENT, P. B.; RIFAI, H. S.; NEWELL, C. J., 1994. Groundwater contamination: transport and remediation. Englewood Cliffs: Prentice Hall.

BERG, J. C. e MORIG, C. R., 1969. Density effects in interfacial convection. Chemical Engineering Science. v. 24, p. 937-946. Pergamon Press.

BLAKE, S. B. e HALL, R. A., 1984. Monitoring petroleum spills with wells: some problems and solutions. In: Proceedings of the 4th National Symposium on Aquifer Restoration and Ground Water Monitoring. p. 305-310. Water Well Publishing Company: Columbus, Ohio.

BRANDES, D e FARLEY, K. J., 1993. Importance of phase behavior on the removal of residual DNAPLs from porous media by alcohol flooding. Water Environment Research, v. 65, n. 7. p. 869-876.

BROOKS, R. H. & COREY, A. T. 1966. Properties of Porous Media Affecting Fluid Flow. Journal of the Irrigation and Drainage Division. Proceedings of the American Society of Civil Engineers. June. p. 61-88.

CAUDURO, F. A. E DORFMAN, R., 1990? Manual de ensaios de laboratório e de campo para irrigação e drenagem. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Proni.

CHARBENEAU, R. J., BEDIENT, P. B. e LHOER, R. C., 1992. Groundwater remediation. Lancaster: Technomic.

CHATZIS, I; KANTZAS, A e DULLIEN, F. A. L., 1988. On the investigation of gravity assisted inert gas injection using micromodels, Long Berea sandstone cores, and computer-assisted tomography. 63rd Society of Petroleum Engineers Technical Conference. SPE paper number 18284, v. S, p. 223-234. Houston Texas: SPE.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 273 de 29 de novembro de 2000. Dispõe sobre prevenção e controle da poluição em postos de combustíveis e serviços. Disponível <[http:// www.mma.gov.br](http://www.mma.gov.br)> Acesso em: 12 abr. 2001.

CONCAWE. 1979. The oil companies' international study group for conservation of clean air and water – Europe. Protection of groundwater from oil pollution. Report nr. 3/79. Holanda, Den Haag: CONCAWE, April,

CORNELISSE, P. M. W.; WIJTKANP, M.; PETERS, C. J. e ARONS, J. S. 1998. Interfacial tensions of fluid mixtures with polar and associating components. Fluid Phase Equilibria. v. 150-151, p. 633-640. Elsevier.

CORSEUIL, Henry X. & ALVAREZ, Pedro J. J., 1996. Natural bioremediation perspectives for BTX-contaminated groundwater in Brazil: effect of ethanol. Water Science and Technology, v.34, n.7-8, p. 311-318.

CORSEUIL, H. X. & MARINS, M. D. M., 1997. Contaminação de águas subterrâneas por derramamento de gasolina: O problema é grave? Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental. Mar.

CORSEUIL, H. X., 1995. Relatório final de birremediação de águas subterrâneas contaminadas por derramamento de gasolina. Florianópolis: UFSC Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental /CENPS, Petrobras, 1995. Relatório de Pesquisa.

CORSEUIL, H. X.; AIRES, J. R. & ALVAREZ, P. J. J., 1996. Implications of the presence of ethanol on intrinsic bioremediation of BTX plumes in Brazil. Hazardous Waste & Hazardous Materials, v.13, n.2, p.213-221.

CORSEUIL, H. X.; SANTOS, R. C. F. e MARINS, M. D. M. 1997. Gasoline spills in Brazil: effect of ethanol on groundwater contamination. Artigo submetido ao IAWQ International Conference on Waste Control and Environment Management in Large Metropolitan Areas, São Paulo, maio.

DAVIES, J. T. e RIDEAL, E. K., 1963. Interfacial phenomena. 2 ed.

Londres: Academic Press.

DE ORTIZ, E. S., 1992. Marangoni Phenomena. In: THORNTON, J. D. Science and practice of liquid-liquid extraction. v. 1. Phase equilibria; mass transfer and interfacial phenomena; extractor hydrodynamics, selection and design. Oxford: Clarendon Press.

DOMENICO, P. A. e SCHWARTZ, F. W., 1997. Physical and chemical hydrogeology. 2 ed. Nova Iorque: John Wiley.

DULLIEN, F. A. L., 1992. Porous Media: fluid transport and pore structure. 2 ed. San Diego, Califórnia: Academic Press.

FARR, A. M.; HOUGHTALEN, R. J. e MCWHORTER, D. B., 1990. Volume estimation, of light nonaqueous phase liquids in porous media. Ground Water, v. 28, n. 1, p. 48-56. Jan-Feb.

FERNANDES, M., 1996. Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos monoaromáticos em aquíferos contaminados com gasolina. UFSC, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (Dissertação de mestrado). Brasil, Santa Catarina, Florianópolis.

FERREIRA, S. M., 2003. Relação entre a espessura real e aparente da gasolina com etanol e da gasolina pura em colunas de laboratório. Tese de doutorado. Instituto de Geociências. São Paulo: Universidade de São Paulo.

FINOTTI, A. R., 1997. Estudo da aplicabilidade do modelo da ação corretiva baseada no risco (RBCA) em contaminações subterrâneas com gasolina e etanol. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental, 1997.

HALL, R. A.; BLAKE, S. B. e CHAMPLIN, S. C., 1984. Determination of hydrocarbon thicknesses in sediments using borehole data. In: Proceedings of the 4th National Symposium on Aquifer Restoration and Ground Water Monitoring. p. 300-304. Water Well Publishing Company: Columbus, Ohio..

HAYDON, D. A., 1957. An investigation of droplet oscillation during mass transfer I. The condition necessary, and the source of the energy for the oscillations Proceedings of Royal Society of London, Series A. v. 243, p. 483-491.

HEERMANN, S. E. e POWERS, S. E., 1998. Modelling the partitioning of BTEX in water-reformulated gasoline systems containing ethanol. Journal of Contaminant Hydrology. v. 34. p. 315-341.

HOEL, P. G., 1972. Estatística elementar. 4 ed. Rio de Janeiro: Editora Fundo de Cultura.

IOANNIDIS, M. A., 1993. On the description of capillary and transport phenomena in heterogeneous porous media. Tese de doutorado, Universidade de Waterloo, Departamento de Engenharia Química. Waterloo, Ont.: University of Waterloo.

JAVED, K. H., 1992. Mass transfer coefficients, interfacial effects, and surface renewal. In: THORNTON, J. D. Science and practice of liquid-liquid extraction, v. 1. Phase equilibria; mass transfer and interfacial phenomena; extractor hydrodynamics, selection and design. Oxford: Clarendon Press.

JAVED, K. H.; THORNTON, J. D. e ANDERSON, T. J. 1989. Surface phenomena and mass transfer rates in liquid-liquid systems: part 2. American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Journal. v. 35, n. 7. Jul.

LENHARD, R. J. e PARKER, J. C., 1990. Estimation of free hydrocarbon volume from fluid levels in monitoring wells. Ground Water, v. 28, n. 1, p. 57-68. Jan-Feb.

LENHARD, R. J. e PARKER, J. C. 1987. Measurements and prediction of saturation-pressure relationships in three-phase porous media systems. Journal of Contaminant Hydrology, n. 1, p. 407-424.

LETCHER, T. M.; HEYWARD, C.; WOOTEN, S. e SHUTLEWORTH, B. 1986. Ternary phase diagrams for gasoline-water-ethanol mixtures. Fuel. v. 65. p. 891-894.

LEVERETT, M. C. 1941. Capillary behaviour in porous solids. Petroleum Transaction of AIME. v. 142. P. 152-169.

LYFORD, P. A.; SHALLCROSS, D. C.; GRIESER, F. e PRATT, H. R. 1998. The Marangoni effect and enhanced oil recovery Part 2. Interfacial tension and drop instability. The Canadian Journal of Chemical Engineering. v. 76, p. 175-182. April.

OLIVEIRA, E., 1992. Contaminação de aquíferos por hidrocarbonetos. Dissertação de Mestrado. Departamento de Geociências. São Paulo: Universidade de São Paulo.

OLIVEIRA, E., 1997 Ethanol flushing of gasoline residuals – microescale and field scale experiments. Tese de doutorado. University of Waterloo. Canadá, Ontário, Waterloo.

PADDAY, J. F., 1969. Surface tension. Part II. The measurement of surface tension. In: MATIJEVIC, E (ed). Surface and colloid science. v. 1. Nova York: Wiley Interscience.

PARKER, J. C.; LENHARD, R. J. e KUPPUSAMY, T., 1987. A parametric model for constitutive properties governing multiphase flow in porous media. Water Resources Research. v. 23, n. 4, p. 618-624.

PEREIRA, M. A. C., 2000. Alteração da espessura da fase livre da gasolina sob ação co-solvente do etanol. São Paulo: USP, 2000. Dissertação, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

POWERS S. E. e TAMBLIN M. E., 1995. Wettability of porous-media after exposure to synthetic gasolines. Journal of Contaminant Hydrology. n. 19, v. 2. p. 105-125. Ago.

POWERS, S. E.; RICE, S.; DOOHER, B. e ALVAREZ, P. J J., 2000. Will ethanol-blended gasoline affect groundwater quality?. Environmental Science and Technology. v. 35, n. 1. P. 24A-30A.

SAWISTOWSKI, H., 1971. Interfacial Phenomena. In: HANSON, C. (ed.) Recent advances in liquid-liquid extraction. Hungria: Pergamon Press.

SCHIEGG, H. O., 1984. Considerations on water, oil and air in porous media. In: Water Pollution Research and control Part 2. Water Science and Technology.v. 17, n. 2.

SCHIEGG, H. O. e SCHWILLE, F., 1991. Hydrocarbons in porous media. In: BEAR, J. e CORAPCIOGLU, Y. (ed) Transport Processes in Porous Media. NATO ASI series. Series E. Applied science, v. 202. Holanda: Kluwer Academic Publishers.

SHARMIN, R. 2001. Surfactat enhanced dissolution of perchloroethylene (PCE) in porous media. Waterloo: UW, 2001. Dissertação, Department of Chemical Engineering, University of Waterloo.

SHEPHERD, W. D., 1993. Pratical geohydrological aspects of ground water contamination. Proceedings of the third National Symposium on Aquifer Restoration and Ground Water Monitoring. p. 365-371.25-27 Mai.

TEDESCO, M. J. et all. 1995. Análise de solo, plantas e outros materiais. 2. ed. Porto Alegre:, Departamento de Solos.

THORNTON, J. D. ANDERSON, T. J. ; JAVED, K. H. e ACHWAL, S. K. 1985. Surface phenomena and mass transfer interactions in liquid-liquid systems. Part I: droplet formation at a nozzle. American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Journal, v. 31, n. 7, p. 1069-1076. Jul.

VAN DAM, J. 1967. The migration of hydrocarbons in a water-bearing stratum. In: HEPPLER, P. (ed) The joint problems of the oil and water industries. p. 55-96. London: Elsevier Publishing Company.

VAN GENUCHTEN, M. T., 1980. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. Soil Science Society of America Journal. v. 44. p.892-898.

VOGLER, M. ARSLAN, P. e KATZENBACH, R., 2001. The influence of capillarity on multiphase flow within porous media: a new model for interpreting fluid levels in groundwater monitoring wells in dynamic aquifers. Engineering Geology. v. 60, p. 149-158.

WILSON, J. L., 1995. Visualization of flow and transport at the pore level. In: DRACOS, T. H. E STAUFFER, F. (ed.) Transport and reactive processes in aquifer. v.5, p. 19-36.

ZILLIOX, L. e MUNTZER, P., 1975. Effects of hydrodynamic processes on the development of ground water pollution: study on physical models in a saturated porous medium. Progress in Water Technology. v. 7, n ¾. p.561-568. Inghilterra: Pergamon Press.

ANEXO I - Propriedades das gasolinas API e REFAP

ANEXO II - Dados coletados nos experimentos em coluna de vidro

Tabela II-1- Leituras de dados do experimento 1 e ajuste do modelo conceitual.

Data	Medidas das alturas dos fluidos (cm)					Ajuste do modelo conceitual com variação do ângulo de contato									
	h_a	h_g	h_a^p	h_g^p orig	h_g^{p*}	poço	Pcgw=5041($\theta=0$)		Pcgw=4032($\theta=36$)		Pcgw=2891($\theta=55$)		Pcgw=875($\theta=80$)		
							meio	dif(%)	meio	dif(%)	meio	dif (%)	meio	dif (%)	
29/Jun	0	7	1,4	21	20,7	38165	32272	15,4	33281	12,8	35798	6,2	37814	0,9	
10/Jul	8	5,5	15,5	11,7	11,1	26576	24771	6,8	25780	3,0	28297	-6,5	30313	-14,1	
11/Jul	3	10	8,7	18,4	18,0	31631	28634	9,5	29643	6,3	32160	-1,7	34176	-8,0	
11/Jul	4,5	9,5	9,9	19,2	18,9	30261	27278	9,9	28287	6,5	30804	-1,8	32820	-8,5	
12/Jul	14	7,5	18,8	23,5	23,3	20493	18422	10,1	19431	5,2	21948	-7,1	23964	-16,9	
13/Jul	5,5	16	10,5	24,5	24,4	28394	24792	12,7	25801	9,1	28318	0,3	30334	-6,8	
18/Jul	4,5	17	14,1	23,6	23,5	25080	25542	-1,8	26551	-5,9	29068	-15,9	31084	-23,9	
19/Jul	1,5	19,5	10,9	28	28,0	27158	27906	-2,8	28915	-6,5	31432	-15,7	33448	-23,2	
19/Jul	2	21	9	31,34	31,5	28216	27068	4,1	28077	0,5	30594	-8,4	32610	-15,6	
19	2	21,5	9,5	33	33,0	27382	26953	1,6	27962	-2,1	30479	-11,3	32495	-18,7	
20	2	21,5	12,5	29,7	28,7	25434	26953	-6,0	27962	-9,9	30479	-19,8	32495	-27,8	
p1 20	8	17,5	16,2	22,5	22,5	23240	21993	5,4	23002	1,0	25519	-9,8	27535	-18,5	
p2 20	8	17,5	15,9	25	25	22955	21993	4,2	23002	-0,2	25519	-11,2	27535	-19,9	
23	7,5	18,5	17	22,3	22,3	22501	22252	1,1	23261	-3,4	25778	-14,6	27794	-23,5	
24	8	17,7	13,8	23,75	22,75	25536	21946	14,1	22955	10,1	25472	0,3	27488	-7,6	
26	6,8	18,9	11,2	26,1	25,1	27543	22846	17,1	23855	13,4	26372	4,3	28388	-3,1	
30	17	7,94	20,4	17,2	16,8	20443	15377	24,8	16386	19,8	18903	7,5	20919	-2,3	
med								7,4		3,5		-6,2		-14,0	
desv								8,0		8,0		8,2		8,6	

Tabela II-2. Leituras de dados do experimento 2 e ajuste do modelo conceitual.

Medidas das alturas dos fluidos (cm)						Ajuste do modelo conceitual com variação do ângulo de contato									
Data	h_a	h_g	h_a^p	h_g^p orig	h_g^{p*}	Pcgw=5041($\theta=0$)			Pcgw=4032($\theta=36$)		Pcgw=2891($\theta=55$)		Pcgw=875($\theta=80$)		
						poço	meio	dif(%)	meio	dif(%)	meio	dif(%)	meio	dif(%)	
31	17	7,94	20,1	16,6	16,2	20882	15377	26,4	16386	21,5	18903	9,5	20919	-0,2	
31-11	16,1	8,82	19,2	18	17,6	21427	16056	25,1	17065	20,4	19582	8,6	21598	-0,8	
31-12	15,5	9,46	19,2	18,1	17,7	21403	16497	22,9	17506	18,2	20023	6,4	22039	-3,0	
31-13	13	11,87	18	18,4	18,0	22508	16817	25,3	17826	20,8	20343	9,6	22359	0,7	
14,3	13,7	11,18	17,1	20,5	20,2	22884	17864	21,9	18873	17,5	21390	6,5	23406	-2,3	
15,4	11,9	10,02	16,1	21,4	21,2	23648	18832	20,4	19841	16,1	22358	5,5	24374	-3,1	
17	11,3	13,63	15,2	21,9	21,7	23648	19899	15,9	20908	11,6	23425	0,9	25441	-7,6	
18,1	9,8	15,2	14,6	23,3	23,1	24661	20759	15,8	21768	11,7	24285	1,5	26301	-6,6	
19,2	9,6	15,57	13,5	23,6	23,5	25668	20870	18,7	21879	14,8	24396	5,0	26412	-2,9	
média								21,4		17,0		6,0		-2,9	
des. Pad								4,0		3,7		3,2		2,8	

Tabela II-3- Leituras de dados do experimento 3 e ajuste do modelo conceitual.

Medidas das alturas dos fluidos (cm)									Ajuste do modelo conceitual com variação do ângulo de contato									
Data	h_{iga}	H_{iw}	h_a	h_g	h_a^p	h_g^p orig	h_g^{p*}	manom	Pcgw=5041($\theta=0$)			Pcgw=4032($\theta=36$)		Pcgw=2891($\theta=55$)		Pcgw=875($\theta=80$)		
									poço	meio	dif m-p	meio	dif m-p	meio	dif m-p	meio	dif m-p	
7 11	87,87	86,67	21,4	3,51	24	11,6	11,0	21435	17869	12086	32,4	13095	26,7	14236	20,3	16252	9,0	
12:50	88,4	84,22	20,9	4,04	23	12,2	11,6	19031	18804	12454	33,8	13463	28,4	14604	22,3	16620	11,6	
14:20	90,34	85,4	19,1	5,98	22	13,4	12,8	20189	19790	13771	30,4	14780	25,3	15921	19,6	17937	9,4	
0:00	91,37	85,73	17,9	7,01	21	14,4	13,9	20513	20824	14709	29,4	15718	24,5	16859	19,0	18875	9,4	
17:40	92,27	86,32	17	7,91	20	15,1	14,6	21092	21342	15384	27,9	16393	23,2	17534	17,8	19550	8,4	
19:20	93,23	87,01	16,1	8,87	19	16,5	16,1	21768	21887	16045	26,7	17054	22,1	18195	16,9	20211	7,7	
0:00	94,06	87,63	15,4	9,7	18	17,2	16,8	22377	22503	16539	26,5	17548	22,0	18689	16,9	20705	8,0	
8 10	94,21	87,74	15,1	9,85	18	17,5	17,1	22485	22529	16799	25,4	17808	21,0	18949	15,9	20965	6,9	
11:40	94,88	88,19	14,6	10,52	18	17,7	17,3	22926	23069	17134	25,7	18143	21,4	19284	16,4	21300	7,7	
13:20	95,45	88,77	13,8	11,09	17	18,4	18,0	23495	23489	17787	24,3	18796	20,0	19937	15,1	21953	6,5	
0:00	96,55	89,42	12,7	12,19	16	19,2	18,9	24133	24179	18611	23,0	19620	18,9	20761	14,1	22777	5,8	
16:30	97,82	90,01	11,4	13,46	15	20,1	19,8	24711	24746	19593	20,8	20602	16,7	21743	12,1	23759	4,0	
18:20	98,42	90,64	10,8	14,06	14	20,6	20,3	25329	25509	20042	21,4	21051	17,5	22192	13,0	24208	5,1	
20	99,21	91,11	10,2	14,85	14	21	20,7	25790	26197	20448	21,9	21457	18,1	22598	13,7	24614	6,0	
med											26,4		21,8		16,7		7,5	
desvp											4,0		3,5		2,9		2,0	

Tabela II-4. Leituras de dados do experimento 4 e ajuste do modelo conceitual.

hora	Medidas das alturas dos fluidos (cm)					Ajuste do modelo conceitual com variação do ângulo de contato								
	h _a	h _g	h _a ^p	h _g ^p orig	h _g ^{p*}	poço	Pcgw=4033 (θ=0)		Pcgw=3226 (θ=36)		Pcgw=2313 (θ=55)		Pcgw=700 (θ=80)	
							meio	dif (%)	meio	dif (%)	meio	dif (%)	meio	dif (%)
1055	9,2	1	11,9	14,6	14,1	32454	27990	13,8	28796	11,3	29709	8,5	31322	3,5
1120	8	2	9,3	19,7	19,4	33665	28865	14,3	29671	11,9	30584	9,2	32197	4,4
1250	3,8	6	10,1	17,2	16,8	33537	31926	4,8	32732	2,4	33645	-0,3	35258	-5,1
1305	3,4	7	5,8	21,6	21,4	36599	32218	12,0	33024	9,8	33937	7,3	35550	2,9
1350	2	8	4,8	22,8	22,6	37265	33238	10,8	34044	8,6	34957	6,2	36570	1,9
1530	8,1	4	10,8	22,4	22,2	31484	28263	10,2	29069	7,7	29982	4,8	31595	-0,4
1610	6	8	7,9	25,6	25,5	33489	29314	12,5	30120	10,1	31033	7,3	32646	2,5
1655	4,5	10	7,0	27,4	27,4	33899	30408	10,3	31214	7,9	32127	5,2	33740	0,5
1735	3,3	11	7,5	28,0	28,0	33251	31282	5,9	32088	3,5	33001	0,8	34614	-4,1
1815	1,4	13	5,1	30,2	30,3	35028	32667	6,7	33473	4,4	34386	1,8	35999	-2,8
Média								10,1		7,8		5,1		0,3
Desv. pad								3,3		3,3		3,3		3,3

Tabela II-5. Leituras de dados do experimento 5 e ajuste do modelo conceitual.

hora	Medidas das alturas dos fluidos (cm)					Ajuste do modelo conceitual com variação do ângulo de contato								
	h _a	h _g	h _a ^p	h _g ^p orig	h _g ^{p*}	poço	Pcgw=4033 (θ=0)		Pcgw=3226 (θ=36)		Pcgw=2313 (θ=55)		Pcgw=700 (θ=80)	
							meio	dif (%)	meio	dif (%)	meio	dif (%)	meio	dif (%)
1320	11,8	2	15,7	17,0	16,5	27507	24448	11,1	25254	8,2	26167	4,9	27780	-1,0
1410	8,8	5	11,9	22,7	22,5	29738	26635	10,4	27441	7,7	28354	4,7	29967	-0,8
1500	7,0	7	9,8	25	24,9	31194	27947	10,4	28753	7,8	29666	4,9	31279	-0,3
1545	6,0	8	8,8	25,9	25,8	31938	28675	10,2	29481	7,7	30394	4,8	32007	-0,2
1640	5,2	9	7,9	26,4	26,3	32690	29259	10,5	30065	8,0	30978	5,2	32591	0,3
1715	4,3	10	6,8	28,0	28,0	33349	29915	10,3	30721	7,9	31634	5,1	33247	0,3
1755	2,6	12	5,7	29,0	29,1	34165	31154	8,8	31960	6,5	32873	3,8	34486	-0,9
1835	1,2	13	4,1	30,8	31,0	35262	32174	8,8	32980	6,5	33893	3,9	35506	-0,7
								10,1		7,5		4,7		-0,4
								0,8		0,7		0,5		0,5

Tabela II-6. Leituras de dados do experimento 6 e ajuste do modelo conceitual.

hora	Medidas das alturas dos fluidos (cm)					Ajuste do modelo conceitual com variação do ângulo de contato									
	h _a	h _g	h _a ^p	h _g ^p orig	h _g ^{p*}	Pcgw=4033 (θ=0)			Pcgw=3226 (θ=36)		Pcgw=2313 (θ=55)		Pcgw=700 (θ=80)		
						poço	meio	dif (%)	meio	dif (%)	meio	dif (%)	meio	dif (%)	
1125	11,1	3	14,6	19,3	19,0	28571	24958	12,6	25764	9,8	26677	6,6	28290	1,0	
1210	10,1	4	13,3	21,7	21,5	29216	25687	12,1	26493	9,3	27406	6,2	29019	0,7	
1310	9,1	5	12,1	24,1	24,0	29762	26416	11,2	27222	8,5	28135	5,5	29748	0,0	
1355	7,8	6	10,7	24,8	24,7	30952	27363	11,6	28169	9,0	29082	6,0	30695	0,8	
1450	6,8	7	9,8	25,9	25,8	31546	28092	10,9	28898	8,4	29811	5,5	31424	0,4	
1535	6	8	9,3	26,7	26,7	31826	28675	9,9	29481	7,4	30394	4,5	32007	-0,6	
1620	5,1	9	8,2	27,6	27,6	32669	29331	10,2	30137	7,7	31050	5,0	32663	0,0	
1705	3,8	10	7,2	28,5	28,6	33414	30279	9,4	31085	7,0	31998	4,2	33611	-0,6	
1745	2,9	11	6,4	29,2	29,3	34015	30935	9,1	31741	6,7	32654	4,0	34267	-0,7	
1830	1,6	13	4,8	30,7	30,8	35190	31883	9,4	32689	7,1	33602	4,5	35215	-0,1	
								10,6		8,1		5,2		0,1	
								1,2		1,1		0,9		0,6	

Tabela II-7. Leituras de dados do experimento 7 e ajuste do modelo conceitual.

hora	Medidas das alturas dos fluidos (cm)					Ajuste do modelo conceitual com variação do ângulo de contato									
	h _a	h _g	h _a ^p	h _g ^p orig	h _g ^{p*}	Pcgw=2520(θ=0)			Pcgw=2016(θ=36)		Pcgw=1445(θ=55)		Pcgw=438(θ=80)		
						poço	meio	dif (%)	meio	dif (%)	meio	dif (%)	meio	dif (%)	
940	13,7	1	21,3	18,7	18,3	21783	24783	-13,8	25287	-16,1	25858	-18,7	26865	-23,3	
1030	12,5	2	19	14,4	13,9	25116	25671	-2,2	26175	-4,2	26746	-6,5	27753	-10,5	
1135	9,8	4	16,4	12,4	11,8	28167	27671	1,8	28175	0,0	28746	-2,1	29753	-5,6	
1225	9,1	5	15,5	10,5	9,8	29526	28190	4,5	28694	2,8	29265	0,9	30272	-2,5	
1330	7,8	6	14,4	8,4	7,6	31130	29152	6,4	29656	4,7	30227	2,9	31234	-0,3	
1415	7,5	7	13,4	8,5	7,7	32086	29375	8,5	29879	6,9	30450	5,1	31457	2,0	
1500	6,8	5	12,7	7,8	7,0	32948	30470	7,5	30974	6,0	31545	4,3	32552	1,2	
1550	5,8	6	11,9	7,5	6,7	33808	31211	7,7	31715	6,2	32286	4,5	33293	1,5	
1640	4,2	8	10,3	10,2	9,5	34702	32396	6,6	32900	5,2	33471	3,5	34478	0,6	
1715	2,5	9	9,4	11,5	10,8	35259	33655	4,6	34159	3,1	34730	1,5	35737	-1,4	
								3,2		1,5		-0,5		-3,8	
								6,8		7,0		7,3		7,9	

ANEXO III - Dados coletados nos experimentos em coluna de acrílico

Tabela III-1. Dados das leituras da coluna 1 e ajuste da equação com variação do ângulo de contato

Dia	hora	Ti (h)	T (dias)	hagw	hgw	hagm	hgm	poço	meio 0°	dif%	meio 55°	dif%	meio80	dif%
20/abr	17h15	0,75	0,03	60	67	64	72	64041,2	61761,8	3,6	62614,8	2,2	63415,8	1,0
	17h30	1	0,04	62,8	66,6	64	72	64419,4	61761,8	4,1	62614,8	2,8	63415,8	1,6
	18h30	2	0,08	64,8	66,8	65	71	65049,1	61262,5	5,8	62115,5	4,5	62916,5	3,3
	19h30	3	0,13	65,4	67,2	66,4	70,6	65489,7	61303,6	6,4	62156,6	5,1	62957,6	3,9
	20h30	4	0,17	65,6	67,4	67	70,6	65685,9	61448,1	6,5	62301,1	5,2	63102,1	3,9
21/abr	16	23,5	0,98	64,4	68	69,4	75	65841,0	65282,8	0,8	66135,8	-0,4	66936,8	-1,7
	18	25,5	1,06	64,4	68	69,4	75	65841,0	65282,8	0,8	66135,8	-0,4	66936,8	-1,7
22/abr	9	40,5	1,69	63,2	68,1	64	70,3	65626,0	60503,6	7,8	61356,6	6,5	62157,6	5,3
	16	47,5	1,98	63,1	68,2	64	70,3	65675,9	60503,6	7,9	61356,6	6,6	62157,6	5,4
23	9	64,5	2,69	63	68,6	64	70,3	65947,9	60503,6	8,3	61356,6	7,0	62157,6	5,7
	16	71,5	2,98	63	68,6	64	70,3	65947,9	60503,6	8,3	61356,6	7,0	62157,6	5,7
24	9	88,5	3,69	62,5	68,3	64	70,3	65605,5	60503,6	7,8	61356,6	6,5	62157,6	5,3
	16	95,5	3,98	62,6	68,4	64	70,3	65703,6	60503,6	7,9	61356,6	6,6	62157,6	5,4
25	9	102,5	4,27	62	68	64	70,3	65263,0	60503,6	7,3	61356,6	6,0	62157,6	4,8
	16	109,5	4,56	62	68,1	64	70,3	65337,0	60503,6	7,4	61356,6	6,1	62157,6	4,9
26	9	126,5	5,27	61,6	67,6	64	70,3	64870,6	60503,6	6,7	61356,6	5,4	62157,6	4,2
	16	133,5	5,56	61,3	67,3	64	70,3	64576,3	60503,6	6,3	61356,6	5,0	62157,6	3,7
29	9	198,5	8,27	60,3	66,2	64	70,8	63521,3	60873,6	4,2	61726,6	2,8	62527,6	1,6
	16	205,5	8,56	60,5	66,3	64	70,8	63643,5	60873,6	4,4	61726,6	3,0	62527,6	1,8
30	9	222,5	9,27	59,9	65,7	64	70,8	63054,9	60873,6	3,5	61726,6	2,1	62527,6	0,8
	16	229,5	9,56	59,8	65,6	64	70,8	62956,8	60873,6	3,3	61726,6	2,0	62527,6	0,7
1	9	246,5	10,27	59,4	65,5	64	70,8	62786,4	60873,6	3,0	61726,6	1,7	62527,6	0,4
	17	255,5	10,65	59,8	65,6	64	70,8	62956,8	60873,6	3,3	61726,6	2,0	62527,6	0,7
2	9	270,5	11,27	59,8	65,6	64	70,8	62956,8	60873,6	3,3	61726,6	2,0	62527,6	0,7
	16	277,5	11,56	60,2	66	64	70,8	63349,2	60873,6	3,9	61726,6	2,6	62527,6	1,3
3	9	294,5	12,27	60,2	65,8	64	70,8	63201,1	60873,6	3,7	61726,6	2,3	62527,6	1,1
	16	301,5	12,56	60,5	65,9	64	70,8	63347,4	60873,6	3,9	61726,6	2,6	62527,6	1,3
4	12	321,5	13,40	60	65,4	67	72,5	62856,9	62854,4	0,0	63707,4	-1,4	64508,4	-2,6
5	20	353,5	14,73	59,6	65	67	72,5	62464,5	62854,4	-0,6	63707,4	-2,0	64508,4	-3,3
6	12	369,5	15,40	59,6	65,2	67	72	62612,5	62484,4	0,2	63337,4	-1,2	64138,4	-2,4
	16	373,5	15,56	59,6	65,3	63,8	70,5	62686,5	60603,4	3,3	61456,4	2,0	62257,4	0,7
7	9	390,5	16,27	59,8	65,1	63,8	70,5	62586,7	60603,4	3,2	61456,4	1,8	62257,4	0,5
	16	397,5	16,56	60	65,3	63,8	70,5	62782,9	60603,4	3,5	61456,4	2,1	62257,4	0,8
8	9	414,5	17,27	60,2	65,2	64	71	62757,0	61021,7	2,8	61874,7	1,4	62675,7	0,1

	16	421,5	17,56	60,3	65,3	64	71	62855,1	61021,7	2,9	61874,7	1,6	62675,7	0,3
9	9	438,5	18,27	59,9	65,8	64	71	63128,9	61021,7	3,3	61874,7	2,0	62675,7	0,7
	16	445,5	18,56	60,1	65,1	64	71	62658,9	61021,7	2,6	61874,7	1,3	62675,7	0,0
10	9	462,5	19,27	59,6	64,6	64,1	70,8	62168,4	60897,7	2,0	61750,7	0,7	62551,7	-0,6
	16	469,5	19,56	60	65,1	64,1	70,8	62634,8	60897,7	2,8	61750,7	1,4	62551,7	0,1
13	9	534,5	22,27	61,9	65,7	64,3	70,8	63536,5	60945,9	4,1	61798,9	2,7	62599,9	1,5
	16	541,5	22,56	62,6	66,1	64,3	70,8	64001,2	60945,9	4,8	61798,9	3,4	62599,9	2,2
14	9	558,5	23,27	63,1	66,1	64,3	70,8	64121,6	60945,9	5,0	61798,9	3,6	62599,9	2,4
	16	565,5	23,56	63,8	66,5	64,3	70,8	64586,2	60945,9	5,6	61798,9	4,3	62599,9	3,1
15	9	582,5	24,27	64,1	68,6	64,3	70,8	66212,8	60945,9	8,0	61798,9	6,7	62599,9	5,5
	16	589,5	24,56	64,2	66,2	64,3	70,8	64460,5	60945,9	5,5	61798,9	4,1	62599,9	2,9
16	9	606,5	25,27	65,9	70,6	73,1	75,6	68126,7	66618,0	2,2	67471,0	1,0	68272,0	-0,2
0	16	613,5	25,56	64,2	64	65	73	62832,2	62742,8	0,1	63595,8	-1,2	64396,8	-2,5
17	9	630,5	26,27	63,7	66	64,3	70,8	64192,1	60945,9	5,1	61798,9	3,7	62599,9	2,5
0	16	637,5	26,56	64,1	66,2	64,3	70,8	64436,4	60945,9	5,4	61798,9	4,1	62599,9	2,9
20	9	702,5	29,27	65,8	66	64,3	70,8	64697,8	60945,9	5,8	61798,9	4,5	62599,9	3,2
0	16	709,5	29,56	65,8	66	64,3	70,8	64697,8	60945,9	5,8	61798,9	4,5	62599,9	3,2
21	9	726,5	30,27	64,4	65,6	64	73	64064,6	62502,0	2,4	63355,0	1,1	64156,0	-0,1
0	16	733,5	30,56	64,5	65,7	64	73	64162,7	62502,0	2,6	63355,0	1,3	64156,0	0,0
22	9	750,5	31,27	63,6	65,1	64	73	63501,8	62502,0	1,6	63355,0	0,2	64156,0	-1,0
0	16	757,5	31,56	63,6	65,3	64	73	63649,9	62502,0	1,8	63355,0	0,5	64156,0	-0,8
23	9	774,5	32,27	63,8	65,2	64	73	63624,0	62502,0	1,8	63355,0	0,4	64156,0	-0,8
0	16	781,5	32,56	64,4	65,6	64	73	64064,6	62502,0	2,4	63355,0	1,1	64156,0	-0,1
24	9	798,5	33,27	64,5	65,4	64	73	63940,6	62502,0	2,2	63355,0	0,9	64156,0	-0,3
0	16	805,5	33,56	65,2	65,9	64	73	64479,3	62502,0	3,1	63355,0	1,7	64156,0	0,5
27	9	870,5	36,27			64	73	0,0	62502,0		63355,0		64156,0	
0	16	877,5	36,56			64	73	0,0	62502,0		63355,0		64156,0	
28	9	894,5	37,27			64	73	0,0	62502,0		63355,0		64156,0	
0	16	901,5	37,56			64	73	0,0	62502,0		63355,0		64156,0	
29	9	918,5	38,27	67	67	64	73	65727,0	62502,0	4,9	63355,0	3,6	64156,0	2,4
0	16	925,5	38,56	66,9	66,9	67	72	65628,9	62484,4	4,8	63337,4	3,5	64138,4	2,3
31	9	942,5	39,27	66,1	66,1	64	73	64844,1	62502,0	3,6	63355,0	2,3	64156,0	1,1
0	16	949,5	39,56	66,1	66,1	64	73	64844,1	62502,0	3,6	63355,0	2,3	64156,0	1,1
3	9	966,5	40,27	66,4	66,4	64	73	65138,4	62502,0	4,0	63355,0	2,7	64156,0	1,5
0	16	973,5	40,56	66,8	66,8	67	72	65530,8	62484,4	4,6	63337,4	3,3	64138,4	2,1
4	12	993,5	41,40	67	67	67	72	65727,0	62484,4	4,9	63337,4	3,6	64138,4	2,4
0	16	997,5	41,56	67,2	67,2	68	72	65923,2	62725,2	4,9	63578,2	3,6	64379,2	2,3
5	9	1014,5	42,27	67,4	67,4	68	72	66119,4	62725,2	5,1	63578,2	3,8	64379,2	2,6
0	17	1022,5	42,60	67,8	67,8	68	71	66511,8	61985,0	6,8	62838,0	5,5	63639,0	4,3
6	9	1038,5	43,27	67,2	67,2	67	69	65923,2	60263,9	8,6	61116,9	7,3	61917,9	6,1

0	16	1045,5	43,56	67	67	67	68	65727,0	59523,7	9,4	60376,7	8,1	61177,7	6,9
7	9	1062,5	44,27	67,2	67,2	67,5	68	65923,2	59644,1	9,5	60497,1	8,2	61298,1	7,0
0	16	1069,5	44,56	67	67	67	68	65727,0	59523,7	9,4	60376,7	8,1	61177,7	6,9
10	9	1086,5	45,27	66,4	66,4	68	69,6	65138,4	60948,8	6,4	61801,8	5,1	62602,8	3,9
0	17	1094,5	45,60	66,4	66,4	67,5	69,6	65138,4	60828,4	6,6	61681,4	5,3	62482,4	4,1
12	9	1110,5	46,27	66	66	67,4	70	64746,0	61100,4	5,6	61953,4	4,3	62754,4	3,1
0	17	1118,5	46,60	66,2	66,2	67,4	70	64942,2	61100,4	5,9	61953,4	4,6	62754,4	3,4
13	9	1134,5	47,27	66	66	67	69,4	64746,0	60559,9	6,5	61412,9	5,1	62213,9	3,9
0	16	1141,5	47,56	66,2	66,2	67,2	69	64942,2	60312,0	7,1	61165,0	5,8	61966,0	4,6
14	12	1161,5	48,40	66	66	67	70	64746,0	61004,0	5,8	61857,0	4,5	62658,0	3,2
17	15	1236,5	51,52	67,6	67,6	67	70	66315,6	61004,0	8,0	61857,0	6,7	62658,0	5,5
18	14	1259,5	52,48	67,4	67,4	67,5	70	66119,4	61124,4	7,6	61977,4	6,3	62778,4	5,1
19	9	1278,5	53,27	66,6	66,6	67,5	70	65334,6	61124,4	6,4	61977,4	5,1	62778,4	3,9
0	17	1286,5	53,60	67	67	68	70	65727,0	61244,9	6,8	62097,9	5,5	62898,9	4,3
20	13	1305,5	54,40	67	67	68	70	65727,0	61244,9	6,8	62097,9	5,5	62898,9	4,3
0	17	1310,5	54,60	67,2	67,2	67,5	69	65923,2	60384,3	8,4	61237,3	7,1	62038,3	5,9
24	8	1397,5	58,23	65,4	65,4	68	70,4	64157,4	61540,9	4,1	62393,9	2,7	63194,9	1,5
25	14	1427,5	59,48	65,8	65,8	67,5	70,4	64549,8	61420,5	4,8	62273,5	3,5	63074,5	2,3
26	12	1449,5	60,40	66	66	67,5	70,4	64746,0	61420,5	5,1	62273,5	3,8	63074,5	2,6
27	8	1469,5	61,23	66,2	66,2	67,5	70,4	64942,2	61420,5	5,4	62273,5	4,1	63074,5	2,9
1	8	1493,5	62,23	67	67	67,5	70	65727,0	61124,4	7,0	61977,4	5,7	62778,4	4,5
2	17	1526,5	63,60	68	68	68	70,4	66708,0	61540,9	7,7	62393,9	6,5	63194,9	5,3
3	17	1550,5	64,60	68,4	68,4	67,5	70	67100,4	61124,4	8,9	61977,4	7,6	62778,4	6,4
4	18	1573,5	65,56	68,2	68,2	67	70,4	66904,2	61300,1	8,4	62153,1	7,1	62954,1	5,9
5	14	1593,5	66,40	69	69	67	70,4	67689,0	61300,1	9,4	62153,1	8,2	62954,1	7,0
9	17	1688,5	70,35	67,4	67,4	67	70,4	66119,4	61300,1	7,3	62153,1	6,0	62954,1	4,8
0	0	0							media	5,0		3,7		2,5
0	0	0							desvio	2,4		2,4		2,4

Tabela III-2 Dados das leituras da coluna 2 e ajuste da equação com variação do ângulo de contato

Dia	hora	Ti (h)	T (dias)	hagw	hgw	hagm	hgm	poço	meio 0°	dif%	meio 55°	dif%	meio80	dif%
20/abr	17h15	0,75	0,03	50,6	67,4	65	74,6	61900,32	62467,5	-0,9	63833,1	-3,1	65113,1	-5,2
	17h30	1	0,04	44,6	69,6	65	75	61999,2	62759,5	-1,2	64125,1	-3,4	65405,1	-5,5
	18h30	2	0,08	42	70,2	65	75	61784,16	62759,5	-1,6	64125,1	-3,8	65405,1	-5,9
	19h30	3	0,13	41,4	70,2	65	75	61633,48	62759,5	-1,8	64125,1	-4,0	65405,1	-6,1
20/abr	20h30	4	0,17	40,4	70,6	64,4	75,4	61674,29	62900,8	-2,0	64266,4	-4,2	65546,4	-6,3
	16	23,5	0,98	40,6	70,3	63	75,6	61505,56	62695,1	-1,9	64060,7	-4,2	65340,7	-6,2
21/abr	18	25,5	1,06	40,6	70,3	65	75,6	61505,56	63197,4	-2,8	64563,0	-5,0	65843,0	-7,1
	9	40,5	1,69	40,7	70,3	61,1	75	61530,67	61780,1	-0,4	63145,7	-2,6	64425,7	-4,7
22/abr	16	47,5	1,98	41,7	70,6	61,1	75	62000,77	61780,1	0,4	63145,7	-1,8	64425,7	-3,9
	9	64,5	2,69	42,4	70,3	61,1	75	61957,61	61780,1	0,3	63145,7	-1,9	64425,7	-4,0
23	16	71,5	2,98	43	70,7	61,1	75	62400,23	61780,1	1,0	63145,7	-1,2	64425,7	-3,2
	9	88,5	3,69	43,5	70,7	61	75	62525,8	61754,9	1,2	63120,5	-1,0	64400,5	-3,0
24	16	95,5	3,98	44	70,8	61	75	62724,36	61754,9	1,5	63120,5	-0,6	64400,5	-2,7
	9	102,5	4,27	43,9	70,5	61	75	62480,28	61754,9	1,2	63120,5	-1,0	64400,5	-3,1
25	16	109,5	4,56	44	70,6	61	75	62578,38	61754,9	1,3	63120,5	-0,9	64400,5	-2,9
	9	126,5	5,27	44	70,2	61	75	62286,44	61754,9	0,9	63120,5	-1,3	64400,5	-3,4
26	16	133,5	5,56	44,2	70,2	61	75	62336,66	61754,9	0,9	63120,5	-1,3	64400,5	-3,3
	9	198,5	8,27	44	69,5	61,1	75	61775,53	61780,1	0,0	63145,7	-2,2	64425,7	-4,3
29	16	205,5	8,56	44,3	69,8	61,1	75	62069,83	61780,1	0,5	63145,7	-1,7	64425,7	-3,8
	9	222,5	9,27	44,2	69,1	61,1	75	61533,81	61780,1	-0,4	63145,7	-2,6	64425,7	-4,7
30	16	229,5	9,56	44,4	69	61	75	61511,05	61754,9	-0,4	63120,5	-2,6	64400,5	-4,7
	9	246,5	10,27	44	68,8	64	75	61264,63	62508,4	-2,0	63874,0	-4,3	65154,0	-6,3
1	17	255,5	10,65	44,2	68,8	64	75	61314,85	62508,4	-1,9	63874,0	-4,2	65154,0	-6,3
	9	270,5	11,27	44,3	68,9	61,1	75	61412,95	61780,1	-0,6	63145,7	-2,8	64425,7	-4,9
2	16	277,5	11,56	45	69,4	61,1	75	61953,68	61780,1	0,3	63145,7	-1,9	64425,7	-4,0
	9	294,5	12,27	45,1	69,1	61,1	75	61759,84	61780,1	0,0	63145,7	-2,2	64425,7	-4,3
3	16	301,5	12,56	45,4	69,4	61,1	75	62054,14	61780,1	0,4	63145,7	-1,8	64425,7	-3,8
	4	321,5	13,40	45,4	68,6	64,7	75	61470,24	62684,1	-2,0	64049,7	-4,2	65329,7	-6,3
5	20	353,5	14,73	45	68,2	64	75	61077,84	62508,4	-2,3	63874,0	-4,6	65154,0	-6,7
6	12	369,5	15,40	45,2	68,2	65	75	61128,07	62759,5	-2,7	64125,1	-4,9	65405,1	-7,0
	16	373,5	15,56	45,1	68,2	61,1	75	61102,96	61780,1	-1,1	63145,7	-3,3	64425,7	-5,4
7	9	390,5	16,27	45,4	68	61,1	75	61032,33	61780,1	-1,2	63145,7	-3,5	64425,7	-5,6
	16	397,5	16,56	45,4	68,2	61,1	75	61178,3	61780,1	-1,0	63145,7	-3,2	64425,7	-5,3
8	9	414,5	17,27	46	67,9	61,4	75	61110,02	61855,4	-1,2	63221,0	-3,5	64501,0	-5,5
	16	421,5	17,56	46,2	68,1	61,4	75	61306,22	61855,4	-0,9	63221,0	-3,1	64501,0	-5,2
9	9	438,5	18,27	45,8	67,6	61,4	75	60840,84	61855,4	-1,7	63221,0	-3,9	64501,0	-6,0

	16	445,5	18,56	46	67,9	61,4	75	61110,02	61855,4	-1,2	63221,0	-3,5	64501,0	-5,5
10	9	462,5	19,27	45,6	67,2	61,4	75	60498,66	61855,4	-2,2	63221,0	-4,5	64501,0	-6,6
	16	469,5	19,56	45,9	67,8	61,4	75	61011,92	61855,4	-1,4	63221,0	-3,6	64501,0	-5,7
13	9	534,5	22,27	48	67,8	61,2	74,6	61539,31	61513,2	0,0	62878,8	-2,2	64158,8	-4,3
	16	541,5	22,56	48,5	68,3	61,2	74,6	62029,81	61513,2	0,8	62878,8	-1,4	64158,8	-3,4
14	9	558,50	23,27	49	68,1	61,2	74,6	62009,4	61513,2	0,8	62878,8	-1,4	64158,8	-3,5
	16	565,50	23,56	49,9	68,6	61,2	74,6	62600,36	61513,2	1,7	62878,8	-0,4	64158,8	-2,5
15	9	582,50	24,27	50,2	68,5	61,2	74,6	62602,71	61513,2	1,7	62878,8	-0,4	64158,8	-2,5
	16	589,50	24,56	50,3	68,2	61,2	74,6	62408,87	61513,2	1,4	62878,8	-0,8	64158,8	-2,8
16	9	606,50	25,27	45,3	71,1	67,3	75,9	63269,79	63994,0	-1,1	65359,6	-3,3	66639,6	-5,3
	16	613,50	25,56	50,4	67,6	66	75	61996,06	63010,6	-1,6	64376,2	-3,8	65656,2	-5,9
17	9	630,50	26,27	50	67,1	61,2	74,6	61530,67	61513,2	0,0	62878,8	-2,2	64158,8	-4,3
	16	637,50	26,56	50,1	67,4	61,2	74,6	61774,75	61513,2	0,4	62878,8	-1,8	64158,8	-3,9
20	9	702,50	29,27	50	66,7	61,2	74,6	61238,73	61513,2	-0,4	62878,8	-2,7	64158,8	-4,8
	16	709,50	29,56	50,2	66,8	61,2	74,6	61361,94	61513,2	-0,2	62878,8	-2,5	64158,8	-4,6
21	9	726,50	30,27	48,9	66,4	61,2	74,6	60743,52	61513,2	-1,3	62878,8	-3,5	64158,8	-5,6
	16	733,50	30,56	48,9	66,4	61,2	74,6	60743,52	61513,2	-1,3	62878,8	-3,5	64158,8	-5,6
22	9	750,50	31,27	47,6	66,1	61,2	74,6	60198,08	61513,2	-2,2	62878,8	-4,5	64158,8	-6,6
	16	757,50	31,56	47,9	66,4	61,2	74,6	60492,38	61513,2	-1,7	62878,8	-3,9	64158,8	-6,1
23	9	774,50	32,27	47,8	66,1	61,2	74,6	60248,31	61513,2	-2,1	62878,8	-4,4	64158,8	-6,5
	16	781,50	32,56	48,2	66,7	61,2	74,6	60786,68	61513,2	-1,2	62878,8	-3,4	64158,8	-5,5
24	9	798,50	33,27	48,3	66,2	61,1	75	60446,87	61780,1	-2,2	63145,7	-4,5	64425,7	-6,6
	16	805,50	33,56	49	66,8	61,1	75	61060,58	61780,1	-1,2	63145,7	-3,4	64425,7	-5,5
27	9	870,50	36,27	50,1	66,6	61,1	75	61190,86	61780,1	-1,0	63145,7	-3,2	64425,7	-5,3
	16	877,50	36,56	50,7	67,1	61,1	75	61706,47	61780,1	-0,1	63145,7	-2,3	64425,7	-4,4
28	9	894,50	37,27	51	67,1	61,1	75	61781,81	61780,1	0,0	63145,7	-2,2	64425,7	-4,3
	16	901,50	37,56	52	67,5	61,1	75	62324,89	61780,1	0,9	63145,7	-1,3	64425,7	-3,4
29	9	918,50	38,27	52,2	67,4	61,1	75	62302,13	61780,1	0,8	63145,7	-1,4	64425,7	-3,4
	16	925,50	38,56	52,4	67,4	64	74	62352,36	61778,5	0,9	63144,1	-1,3	64424,1	-3,3
31	9	942,50	39,27	51	66,4	61,1	75	61270,91	61780,1	-0,8	63145,7	-3,1	64425,7	-5,1
	16	949,50	39,56	51,8	67,1	61,1	75	61982,72	61780,1	0,3	63145,7	-1,9	64425,7	-3,9
3	9	966,50	40,27	51,7	66,6	61,1	75	61592,67	61780,1	-0,3	63145,7	-2,5	64425,7	-4,6
	16	973,50	40,56	52,6	67	65,6	74	62110,64	62180,3	-0,1	63545,9	-2,3	64825,9	-4,4
4	12	993,50	41,40	53,2	67	65	74	62261,32	62029,6	0,4	63395,2	-1,8	64675,2	-3,9
	16	997,50	41,56	54	67,6	65	74	62900,15	62029,6	1,4	63395,2	-0,8	64675,2	-2,8
5	9	1014,50	42,27	54,4	67,8	66	74	63146,58	62280,8	1,4	63646,4	-0,8	64926,4	-2,8
	17	1022,50	42,60	56	68,2	67	73,8	63840,34	62385,9	2,3	63751,5	0,1	65031,5	-1,9
6	9	1038,50	43,27	54,2	67,4	66	73	62804,4	61550,9	2,0	62916,5	-0,2	64196,5	-2,2
	16	1045,50	43,56	54	67,2	66	73	62608,2	61550,9	1,7	62916,5	-0,5	64196,5	-2,5
7	9	1062,50	44,27	53,6	67	66	73	62361,78	61550,9	1,3	62916,5	-0,9	64196,5	-2,9

	16	1069,50	44,56	53,4	66,8	66	73	62165,58	61550,9	1,0	62916,5	-1,2	64196,5	-3,3
10	9	1086,50	45,27	50,8	65,6	67	71,6	60636,79	60780,2	-0,2	62145,8	-2,5	63425,8	-4,6
	17	1094,50	45,60	50,4	65,6	67	71	60536,33	60342,3	0,3	61707,9	-1,9	62987,9	-4,0
12	9	1110,50	46,27	49,2	65,4	67	71	60089	60342,3	-0,4	61707,9	-2,7	62987,9	-4,8
	17	1118,50	46,60	49	65,6	67	71	60184,74	60342,3	-0,3	61707,9	-2,5	62987,9	-4,7
13	9	1134,50	47,27	48,4	65,2	66	71	59742,12	60091,2	-0,6	61456,8	-2,9	62736,8	-5,0
	16	1141,50	47,56	48,8	65,4	64	71	59988,54	59588,9	0,7	60954,5	-1,6	62234,5	-3,7
14	12	1161,50	48,40	48	65,4	64	71	59787,63	59588,9	0,3	60954,5	-2,0	62234,5	-4,1
17	15	1236,50	51,52	51,2	67,2	64	71	61905,02	59588,9	3,7	60954,5	1,5	62234,5	-0,5
18	14	1259,50	52,48	50,6	67	67	71	61608,37	60342,3	2,1	61707,9	-0,2	62987,9	-2,2
19	9	1278,50	53,27	49	66	67	71	60476,69	60342,3	0,2	61707,9	-2,0	62987,9	-4,2
	17	1286,50	53,60	49,2	66,2	66	71	60672,89	60091,2	1,0	61456,8	-1,3	62736,8	-3,4
20	13	1305,50	54,40	49	66	66	71	60476,69	60091,2	0,6	61456,8	-1,6	62736,8	-3,7
	17	1310,50	54,60	49,8	66,4	66	71	60969,54	60091,2	1,4	61456,8	-0,8	62736,8	-2,9
24	8	1397,50	58,23	45,6	65	66	71	58892,96	60091,2	-2,0	61456,8	-4,4	62736,8	-6,5
25	14	1427,50	59,48	45,6	65	64	71	58892,96	59588,9	-1,2	60954,5	-3,5	62234,5	-5,7
26	12	1449,50	60,40	45,8	65,2	64	70,6	59089,16	59297,0	-0,4	60662,6	-2,7	61942,6	-4,8
27	8	1469,50	61,23	46,8	65,4	64	70,4	59486,27	59151,0	0,6	60516,6	-1,7	61796,6	-3,9
1	8	1493,50	62,23	48,8	66	66	70,4	60426,46	59653,2	1,3	61018,9	-1,0	62298,9	-3,1
2	17	1526,50	63,60	50	66,6	64	71	61165,74	59588,9	2,6	60954,5	0,3	62234,5	-1,7
3	17	1550,50	64,60	50,2	66,6	66	71	61215,97	60091,2	1,8	61456,8	-0,4	62736,8	-2,5
4	18	1573,50	65,56	50,6	66,6	66	71	61316,42	60091,2	2,0	61456,8	-0,2	62736,8	-2,3
5	14	1593,50	66,40	51,8	67	67	71	61909,73	60342,3	2,5	61707,9	0,3	62987,9	-1,7
9	17	1688,50	70,35	47	64,8	65	71	59098,58	59840,0	-1,3	61205,6	-3,6	62485,6	-5,7
									media	-0,1		-2,3		-4,4
									desvio	1,4		1,4		1,4

Tabela III-3. Dados das leituras da coluna 3 e ajuste da equação com variação do ângulo de contato

Dia	hora	Ti (h)	T (dias)	hagw	hgw	hagm	hgm	poço	meio 0°	dif%	meio 55°	dif%	meio80	dif%
03/mai	13h30	1,5	0,06	66	70,4	70,4	77	68002,7	67004,0	1,5	67857,0	0,2	68658,0	-1,0
	14	2	0,08	66,6	70,6	70,4	77	68295,3	67004,0	1,9	67857,0	0,6	68658,0	-0,5
	15	3	0,13	67,2	70,8	70,4	77	68587,8	67004,0	2,3	67857,0	1,1	68658,0	-0,1
	18	6	0,25	67,8	71,4	70,3	77	69176,4	66979,9	3,2	67832,9	1,9	68633,9	0,8
4	12	24	1,00	67,8	71,4	70,4	77	69176,4	67004,0	3,1	67857,0	1,9	68658,0	0,7
	18	30	1,25	68	71,4	71	77	69224,6	67148,5	3,0	68001,5	1,8	68802,5	0,6

5	20	56	2,33	67	70,6	71	76	68391,6	66408,4	2,9	67261,4	1,7	68062,4	0,5
6	9	69	2,88	66,9	70,4	71	76,1	68219,5	66482,4	2,5	67335,4	1,3	68136,4	0,1
	12	72	3,00	66,8	70,6	71	76	68343,4	66408,4	2,8	67261,4	1,6	68062,4	0,4
	16	76	3,17	66,9	70,7	72,9	76,1	68441,5	66940,0	2,2	67793,0	0,9	68594,0	-0,2
7	9	93	3,88	66,6	70,4	72,9	76,1	68147,2	66940,0	1,8	67793,0	0,5	68594,0	-0,7
	16	100	4,17	66,9	70,7	72,9	76,1	68441,5	66940,0	2,2	67793,0	0,9	68594,0	-0,2
8	9	117	4,88	66,6	70,6	71	76	68295,3	66408,4	2,8	67261,4	1,5	68062,4	0,3
	16	124	5,17	66,7	70,8	73	75,5	68467,4	66519,9	2,8	67372,9	1,6	68173,9	0,4
9	9	136	5,67	65,3	70,2	73	75,5	67686,1	66519,9	1,7	67372,9	0,5	68173,9	-0,7
	16	148	6,17	65,9	70,6	73	75,5	68126,7	66519,9	2,4	67372,9	1,1	68173,9	-0,1
10	9	155	6,46	64,9	69,9	73,1	75,6	67367,7	66618,0	1,1	67471,0	-0,2	68272,0	-1,3
	16	172	7,17	65,5	70,6	73,1	75,6	68030,3	66618,0	2,1	67471,0	0,8	68272,0	-0,4
13	9	179	7,46	65,8	70,8	73,1	75,6	68250,6	66618,0	2,4	67471,0	1,1	68272,0	0,0
	16	200	8,33	66	71,3	73,1	75,6	68668,9	66618,0	3,0	67471,0	1,7	68272,0	0,6
14	9	209	8,71	66	71,2	73,1	75,6	68594,9	66618,0	2,9	67471,0	1,6	68272,0	0,5
	16	224	9,33	66,7	71,8	73,1	75,6	69207,5	66618,0	3,7	67471,0	2,5	68272,0	1,4
15	9	231	9,63	66,7	71,6	73,1	75,6	69059,5	66618,0	3,5	67471,0	2,3	68272,0	1,1
	17	248	10,33	66,5	71,3	73,1	75,6	68789,3	66618,0	3,2	67471,0	1,9	68272,0	0,8
16	9	256	10,67	65,9	70,6	73,1	75,6	68126,7	66618,0	2,2	67471,0	1,0	68272,0	-0,2
	16	272	11,33	66,2	70,8	71	75,6	68347,0	66112,3	3,3	66965,3	2,0	67766,3	0,8
17	9	280	11,67	66	70,4	73,1	75,6	68002,7	66618,0	2,0	67471,0	0,8	68272,0	-0,4
	16	296	12,33	66,2	70,7	73,1	75,6	68272,9	66618,0	2,4	67471,0	1,2	68272,0	0,0
20	9	304	12,67	66,4	70	73,1	75,6	67803,0	66618,0	1,7	67471,0	0,5	68272,0	-0,7
	16	320	13,33	66,4	70	73,1	75,6	67803,0	66618,0	1,7	67471,0	0,5	68272,0	-0,7
21	9	328	13,67	66,4	70	73,1	75,6	67803,0	66618,0	1,7	67471,0	0,5	68272,0	-0,7
	16	344	14,33	65,4	69,6	73,1	75,6	67266,1	66618,0	1,0	67471,0	-0,3	68272,0	-1,5
22	9	352	14,67	64,1	69,3	73,1	75,6	66731,0	66618,0	0,2	67471,0	-1,1	68272,0	-2,3
	16	368	15,33	64,3	69,6	73,1	75,6	67001,2	66618,0	0,6	67471,0	-0,7	68272,0	-1,9
23	9	376	15,67	64	69,2	73,1	75,6	66632,9	66618,0	0,0	67471,0	-1,3	68272,0	-2,5
	16	392	16,33	65	70	73,1	75,6	67465,8	66618,0	1,3	67471,0	0,0	68272,0	-1,2
24	9	400	16,67	64,7	69,4	72,9	75,5	66949,5	66495,9	0,7	67348,9	-0,6	68149,9	-1,8
	16	416	17,33	65,8	70,1	72,9	75,5	67732,5	66495,9	1,8	67348,9	0,6	68149,9	-0,6
27	9	424	17,67	66,7	69,7	72,9	75,5	67653,2	66495,9	1,7	67348,9	0,4	68149,9	-0,7
	16	440	18,33	67,4	70,1	72,9	75,5	68117,8	66495,9	2,4	67348,9	1,1	68149,9	0,0
28	9	448	18,67	67,8	70	72,9	75,5	68140,2	66495,9	2,4	67348,9	1,2	68149,9	0,0
	16	464	19,33	68,6	70,6	72,9	75,5	68776,9	66495,9	3,3	67348,9	2,1	68149,9	0,9
29	9	472	19,67	68,8	70,4	72,9	75,5	68677,1	66495,9	3,2	67348,9	1,9	68149,9	0,8
	16	488	20,33	69	70,4	72,2	75,6	68725,2	66401,3	3,4	67254,3	2,1	68055,3	1,0
24	9	496	20,67	64,7	69,4	72,9	75,5	66949,5	66495,9	0,7	67348,9	-0,6	68149,9	-1,8
	16	512	21,33	65,8	70,1	72,9	75,5	67732,5	66495,9	1,8	67348,9	0,6	68149,9	-0,6

27	9	520	21,67	66,7	69,7	72,9	75,5	67653,2	66495,9	1,7	67348,9	0,4	68149,9	-0,7
	16	536	22,33	67,4	70,1	72,9	75,5	68117,8	66495,9	2,4	67348,9	1,1	68149,9	0,0
28	9	544	22,67	67,8	70	72,9	75,5	68140,2	66495,9	2,4	67348,9	1,2	68149,9	0,0
	16	560	23,33	68,6	70,6	72,9	75,5	68776,9	66495,9	3,3	67348,9	2,1	68149,9	0,9
29	9	568	23,67	68,8	70,4	72,9	75,5	68677,1	66495,9	3,2	67348,9	1,9	68149,9	0,8
	16	584	24,33	69	70,4	72,2	75,6	68725,2	66401,3	3,4	67254,3	2,1	68055,3	1,0
31	9	592	24,67	68	69,6	72,9	75,5	67892,3	66495,9	2,1	67348,9	0,8	68149,9	-0,4
	16	608	25,33	68,2	69,8	72,9	75,5	68088,5	66495,9	2,3	67348,9	1,1	68149,9	-0,1
3	9	616	25,67	69,2	69,8	72,9	75,5	68329,3	66495,9	2,7	67348,9	1,4	68149,9	0,3
	16	632	26,33	69,8	70	73	76	68621,8	66890,0	2,5	67743,0	1,3	68544,0	0,1
4	12	640	26,67	70,2	70,2	73	76	68866,2	66890,0	2,9	67743,0	1,6	68544,0	0,5
	16	656	27,33	70,6	70,6	73	75,6	69258,6	66594,0	3,8	67447,0	2,6	68248,0	1,5
5	9	664	27,67	70,8	70,8	73	75,6	69454,8	66594,0	4,1	67447,0	2,9	68248,0	1,7
	17	680	28,33	71	71	72	75,6	69651,0	66353,1	4,7	67206,1	3,5	68007,1	2,4
6	9	688	28,67	70,4	70,4	72	76	69062,4	66649,2	3,5	67502,2	2,3	68303,2	1,1
	16	704	29,33	70	70	72	75,6	68670,0	66353,1	3,4	67206,1	2,1	68007,1	1,0
7	9	712	29,67	70	70	72	75,5	68670,0	66279,1	3,5	67132,1	2,2	67933,1	1,1
	16	728	30,33	69,8	69,8	72	75,6	68473,8	66353,1	3,1	67206,1	1,9	68007,1	0,7
10	9	736	30,67	68,8	68,8	72	73	67492,8	66428,7	4,5	65281,7	3,3	66082,7	2,1
	17	753	31,38	68,8	68,8	72,5	75,5	67492,8	66399,5	1,6	67252,5	0,4	68053,5	-0,8
12	9	760	31,67	68	68,2	73	76	66856,0	66890,0	-0,1	67743,0	-1,3	68544,0	-2,5
	17	777	32,38	68,2	68,4	73	76	67052,2	66890,0	0,2	67743,0	-1,0	68544,0	-2,2
13	9	784	32,67	67,8	68,2	72,5	75,6	66807,9	66473,5	0,5	67326,5	-0,8	68127,5	-2,0
	16	800	33,33	68	68,4	72	75,6	67004,1	66353,1	1,0	67206,1	-0,3	68007,1	-1,5
14	12	811	33,79	67,6	68,2	72	75,6	66759,7	66353,1	0,6	67206,1	-0,7	68007,1	-1,9
17	15	886	36,92	69,4	70	73	75,6	68525,5	66594,0	2,8	67447,0	1,6	68248,0	0,4
18	14	909	37,88	69,4	69,8	72	75,6	68377,5	66353,1	3,0	67206,1	1,7	68007,1	0,5
19	9	928	38,67	68,4	68,8	72	75,6	67396,5	66353,1	1,5	67206,1	0,3	68007,1	-0,9
	17	936	39,00	68,8	70,2	72	75,6	68529,0	66353,1	3,2	67206,1	1,9	68007,1	0,8
20	13	955	39,79	68,6	68,8	72	75,6	67444,6	66353,1	1,6	67206,1	0,4	68007,1	-0,8
	17	960	40,00	69	69,4	72	76	67985,1	66649,2	2,0	67502,2	0,7	68303,2	-0,5
24	8	1047	43,63	66,8	67,2	73	76	65826,9	66890,0	-1,6	67743,0	-2,9	68544,0	-4,1
25	14	1077	44,88	67	67,6	72	76	66171,1	66649,2	-0,7	67502,2	-2,0	68303,2	-3,2
26	12	1099	45,79	67,2	67,6	72	76	66219,3	66649,2	-0,6	67502,2	-1,9	68303,2	-3,1
27	8	1119	46,63	67,4	68	72	76	66563,5	66649,2	-0,1	67502,2	-1,4	68303,2	-2,6
1	8	1143	47,63	68,8	69,1	72	76	67714,8	66649,2	1,6	67502,2	0,3	68303,2	-0,9
2	17	1176	49,00	69,2	70	70	75,6	68477,3	65871,4	3,8	66724,4	2,6	67525,4	1,4
3	17	1200	50,00	69,6	70,4	70	75,6	68869,7	65871,4	4,4	66724,4	3,1	67525,4	2,0
4	18	1223	50,96	69,6	70,2	70	75,6	68721,7	65871,4	4,1	66724,4	2,9	67525,4	1,7
5	14	1243	51,79	70	70,6	70	75,6	69114,1	65871,4	4,7	66724,4	3,5	67525,4	2,3

9	17	1338	55,75	68,8	68,9	70	75,6	67566,8	65871,4	2,5	66724,4	1,2	67525,4	0,1
									Media	2,3		1,0		-0,2
									Desv pad	1,3		1,3		1,3

Tabela III-4. Dados das leituras da coluna 4 e ajuste da equação com variação do ângulo de contato

Dia	hora	Ti (h)	T (dias)	hagw	hgw	hagm	hgm	poço	meio 0°	dif%	meio 55°	dif%	meio80	dif%
03/mai	13h30	1,50	0,06	44,4	71,8	68	75,8	63554,67	64096,8	-0,9	65462,4	-3,0	66742,4	-5,0
	14	2,00	0,08	44,2	71,8	68	76,4	63504,45	64534,7	-1,6	65900,3	-3,8	67180,3	-5,8
	15	3,00	0,13	44,2	72	68	76,4	63650,42	64534,7	-1,4	65900,3	-3,5	67180,3	-5,5
	18	6,00	0,25	44,2	72,2	68	77	63796,39	64972,6	-1,8	66338,2	-4,0	67618,2	-6,0
4	12	24,00	1,00	43,5	72	68	77	63474,62	64972,6	-2,4	66338,2	-4,5	67618,2	-6,5
	18	30,00	1,25	43,4	72	68	77	63449,51	64972,6	-2,4	66338,2	-4,6	67618,2	-6,6
5	20	56,00	2,33	42,6	71,4	68	76,4	62810,68	64534,7	-2,7	65900,3	-4,9	67180,3	-7,0
6	9	69,00	2,88	42,4	71,3	67,3	76,4	62687,47	64358,9	-2,7	65724,5	-4,8	67004,5	-6,9
	12	72,00	3,00	42,4	71,2	68	76	62614,48	64242,8	-2,6	65608,4	-4,8	66888,4	-6,8
	16	76,00	3,17	42,5	71,4	67,3	76,4	62785,57	64358,9	-2,5	65724,5	-4,7	67004,5	-6,7
7	9	93,00	3,88	42,6	71,2	67,3	76,4	62664,71	64358,9	-2,7	65724,5	-4,9	67004,5	-6,9
	16	100,00	4,17	43,9	71,4	67,3	76,4	63137,16	64358,9	-1,9	65724,5	-4,1	67004,5	-6,1
8	9	117,00	4,88	43	71,2	68	76	62765,16	64242,8	-2,4	65608,4	-4,5	66888,4	-6,6
	16	124,00	5,17	43,1	71,4	67,3	76	62936,25	64067,0	-1,8	65432,6	-4,0	66712,6	-6,0
9	9	136,00	5,67	42,8	71	67,3	76	62568,96	64067,0	-2,4	65432,6	-4,6	66712,6	-6,6
	16	148,00	6,17	42,9	71,1	67,3	76	62667,06	64067,0	-2,2	65432,6	-4,4	66712,6	-6,5
10	9	155,00	6,46	42,9	70,4	67,3	75,9	62156,16	63994,0	-3,0	65359,6	-5,2	66639,6	-7,2
	16	172,00	7,17	42,7	71	67,3	75,9	62543,85	63994,0	-2,3	65359,6	-4,5	66639,6	-6,5
13	9	179,00	7,46	44,3	71,5	67,3	75,9	63310,6	63994,0	-1,1	65359,6	-3,2	66639,6	-5,3
	16	200,00	8,33	44,9	71	67,3	75,9	63096,35	63994,0	-1,4	65359,6	-3,6	66639,6	-5,6
14	9	209,00	8,71	45,2	71,8	67,3	75,9	63755,58	63994,0	-0,4	65359,6	-2,5	66639,6	-4,5
	16	224,00	9,33	45,9	72,1	67,1	75,9	64150,34	63943,8	0,3	65309,4	-1,8	66589,4	-3,8
15	9	231,00	9,63	45,9	72	67,3	75,9	64077,35	63994,0	0,1	65359,6	-2,0	66639,6	-4,0
	17	248,00	10,33	45,9	71,8	67,3	75,9	63931,38	63994,0	-0,1	65359,6	-2,2	66639,6	-4,2
16	9	256,00	10,67	45,3	71,1	67,3	75,9	63269,79	63994,0	-1,1	65359,6	-3,3	66639,6	-5,3
	16	272,00	11,33	45,3	71,1	67,4	76	63269,79	64092,1	-1,3	65457,7	-3,5	66737,7	-5,5
17	9	280,00	11,67	45,2	70,6	66,3	76,3	62879,75	64034,8	-1,8	65400,4	-4,0	66680,4	-6,0
	16	296,00	12,33	45,4	70,8	66,3	75,9	63075,95	63742,8	-1,1	65108,4	-3,2	66388,4	-5,3
20	9	304,00	12,67	45,5	69,4	66,3	75,6	62079,25	63523,9	-2,3	64889,5	-4,5	66169,5	-6,6

	16	320,00	13,33	45,5	69,4	66,3	75,9	62079,25	63742,8	-2,7	65108,4	-4,9	66388,4	-6,9
21	9	328,00	13,67	44,6	69	66,3	75,9	61561,28	63742,8	-3,5	65108,4	-5,8	66388,4	-7,8
	16	344,00	14,33	44,7	69,1	66,3	75,9	61659,38	63742,8	-3,4	65108,4	-5,6	66388,4	-7,7
22	9	352,00	14,67	43,9	68,7	66,3	76	61166,53	63815,8	-4,3	65181,4	-6,6	66461,4	-8,7
	16	368,00	15,33	44	68,8	66,3	76	61264,63	63815,8	-4,2	65181,4	-6,4	66461,4	-8,5
23	9	376,00	15,67	43,6	68,6	66,3	76	61018,2	63815,8	-4,6	65181,4	-6,8	66461,4	-8,9
	16	392,00	16,33	44,1	69,2	66,3	76	61581,69	63815,8	-3,6	65181,4	-5,8	66461,4	-7,9
24	9	400,00	16,67	44	68,6	66,2	76	61118,65	63790,7	-4,4	65156,3	-6,6	66436,3	-8,7
	16	416,00	17,33	44,5	69,3	66,2	76	61755,13	63790,7	-3,3	65156,3	-5,5	66436,3	-7,6
27	9	424,00	17,67	45,3	68,6	66,2	76	61445,13	63790,7	-3,8	65156,3	-6,0	66436,3	-8,1
	16	440,00	18,33	45,6	69	66,2	76	61812,42	63790,7	-3,2	65156,3	-5,4	66436,3	-7,5
28	9	448,00	18,67	45,9	69,1	66,2	76	61960,74	63790,7	-3,0	65156,3	-5,2	66436,3	-7,2
	16	464,00	19,33	46,4	69,8	66,2	76	62597,22	63790,7	-1,9	65156,3	-4,1	66436,3	-6,1
29	9	472,00	19,67	46,5	69,4	66,2	76	62330,39	63790,7	-2,3	65156,3	-4,5	66436,3	-6,6
	16	488,00	20,33	46,8	69,4	66	75	62405,73	63010,6	-1,0	64376,2	-3,2	65656,2	-5,2
24	9	496,00	20,67	44	68,6	66,2	76	61118,65	63790,7	-4,4	65156,3	-6,6	66436,3	-8,7
	16	512,00	21,33	44,5	69,3	66,2	76	61755,13	63790,7	-3,3	65156,3	-5,5	66436,3	-7,6
27	9	520,00	21,67	45,3	68,6	66,2	76	61445,13	63790,7	-3,8	65156,3	-6,0	66436,3	-8,1
	16	536,00	22,33	45,6	69	66,2	76	61812,42	63790,7	-3,2	65156,3	-5,4	66436,3	-7,5
28	9	544,00	22,67	45,9	69,1	66,2	76	61960,74	63790,7	-3,0	65156,3	-5,2	66436,3	-7,2
	16	560,00	23,33	46,4	69,8	66,2	76	62597,22	63790,7	-1,9	65156,3	-4,1	66436,3	-6,1
29	9	568,00	23,67	46,5	69,4	66,2	76	62330,39	63790,7	-2,3	65156,3	-4,5	66436,3	-6,6
	16	584,00	24,33	46,8	69,4	66	75	62405,73	63010,6	-1,0	64376,2	-3,2	65656,2	-5,2
31	9	592,00	24,67	46,1	68,3	66,2	76	61427,08	63790,7	-3,8	65156,3	-6,1	66436,3	-8,2
	16	608,00	25,33	46,4	68,5	66,2	76	61648,39	63790,7	-3,5	65156,3	-5,7	66436,3	-7,8
3	9	616,00	25,67	46,4	68,5	66,2	76	61648,39	63790,7	-3,5	65156,3	-5,7	66436,3	-7,8
	16	632,00	26,33	46,8	69	68	74	62113,78	62783,0	-1,1	64148,6	-3,3	65428,6	-5,3
4	12	640,00	26,67	47,4	68,8	67	74	62118,49	62531,9	-0,7	63897,5	-2,9	65177,5	-4,9
	16	656,00	27,33	47,8	69,2	67	74	62510,89	62531,9	0,0	63897,5	-2,2	65177,5	-4,3
5	9	664,00	27,67	48,2	69	67	74	62465,37	62531,9	-0,1	63897,5	-2,3	65177,5	-4,3
	17	680,00	28,33	49,2	69,6	68	74	63154,43	62783,0	0,6	64148,6	-1,6	65428,6	-3,6
6	9	688,00	28,67	48,8	68,6	68	74	62324,11	62783,0	-0,7	64148,6	-2,9	65428,6	-5,0
	16	704,00	29,33	48,7	68	67	74	61861,08	62531,9	-1,1	63897,5	-3,3	65177,5	-5,4
7	9	712,00	29,67	48,6	67,8	67	73	61689,99	61802,0	-0,2	63167,6	-2,4	64447,6	-4,5
	16	728,00	30,33	48,4	67,6	67	73	61493,79	61802,0	-0,5	63167,6	-2,7	64447,6	-4,8
10	9	736,00	30,67	46,8	66,6	66,6	73	60362,11	61701,6	-2,2	63067,2	-4,5	64347,2	-6,6
	17	753,00	31,38	46,8	66,6	66	73	60362,11	61550,9	-2,0	62916,5	-4,2	64196,5	-6,4
12	9	760,00	31,67	45,6	66,2	66	72	59768,8	60821,0	-1,8	62186,6	-4,0	63466,6	-6,2
	17	777,00	32,38	45,6	66,2	66	72	59768,8	60821,0	-1,8	62186,6	-4,0	63466,6	-6,2
13	9	784,00	32,67	45,6	66	66	72	59622,83	60821,0	-2,0	62186,6	-4,3	63466,6	-6,4

	16	800,00	33,33	45,8	66	66	72	59673,05	60821,0	-1,9	62186,6	-4,2	63466,6	-6,4
14	12	811,00	33,79	45,4	65,8	66	72	59426,63	60821,0	-2,3	62186,6	-4,6	63466,6	-6,8
17	15	886,00	36,92	46,8	67,6	66	72	61091,97	60821,0	0,4	62186,6	-1,8	63466,6	-3,9
18	14	909,00	37,88	47,2	67	66	72	60754,51	60821,0	-0,1	62186,6	-2,4	63466,6	-4,5
19	9	928,00	38,67	46,6	65,8	66	72	59727,99	60821,0	-1,8	62186,6	-4,1	63466,6	-6,3
	17	936,00	39,00	46,8	66,2	66	72	60070,16	60821,0	-1,2	62186,6	-3,5	63466,6	-5,7
20	13	955,00	39,79	46,8	65,8	66	72	59778,22	60821,0	-1,7	62186,6	-4,0	63466,6	-6,2
	17	960,00	40,00	47	66,2	66	72	60120,39	60821,0	-1,2	62186,6	-3,4	63466,6	-5,6
24	8	1047,0	43,63	44,4	65	66	71	58591,6	60091,2	-2,6	61456,8	-4,9	62736,8	-7,1
25	14	1077,0	44,88	44,4	65	66	70,4	58591,6	59653,2	-1,8	61018,9	-4,1	62298,9	-6,3
26	12	1099,0	45,79	44,6	65,2	66	70,4	58787,8	59653,2	-1,5	61018,9	-3,8	62298,9	-6,0
27	8	1119,0	46,63	45	65,4	66	70,4	59034,23	59653,2	-1,0	61018,9	-3,4	62298,9	-5,5
1	8	1143,0	47,63	46,8	66	66	70,6	59924,19	59799,2	0,2	61164,8	-2,1	62444,8	-4,2
2	17	1176,0	49,00	47,4	66,6	66	70,6	60512,79	59799,2	1,2	61164,8	-1,1	62444,8	-3,2
3	17	1200,0	50,00	48	66,8	66	70	60809,44	59361,3	2,4	60726,9	0,1	62006,9	-2,0
4	18	1223,0	50,96	48,2	66,8	66	71	60859,67	60091,2	1,3	61456,8	-1,0	62736,8	-3,1
5	14	1243,0	51,79	48,8	67	66	70,6	61156,32	59799,2	2,2	61164,8	0,0	62444,8	-2,1
9	17	1338,0	55,75	47	64,8	66	70,6	59098,58	59799,2	-1,2	61164,8	-3,5	62444,8	-5,7
									Média	-1,8		-4,0		-6,1
									Des. Pad.	1,5		1,5		1,5

