

ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DO SISTEMA DE EXTRAÇÃO MULTIFÁSICA UTILIZANDO O SIMULADOR STOMP

Samanta Ferreira Bortoni

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador(es): Maria Claudia Barbosa Michelle Matos de Souza

Rio de Janeiro Março de 2018

ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DO SISTEMA DE EXTRAÇÃO MULTIFÁSICA UTILIZANDO O SIMULADOR STOMP

Samanta Ferreira Bortoni

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA CIVIL.

Examinada por:

Prof. Maria Claudia Barbosa, D.Sc.

Prof. Gerson Cardoso da Silva Júnior, D.Sc.

Prof. Maurício Ehrlich, D.Sc.

Dr. Marcelo Rodrigues de Sousa. Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL MARÇO DE 2018 Bortoni, Samanta Ferreira

Análise de Sensibilidade do Sistema de Extração Multifásica Utilizando o Simulador STOMP / Samanta Ferreira Bortoni – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XVIII, 107 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Maria Cláudia Barbosa

Michelle Matos de Souza

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Civil, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 86-94.

Recuperação de *LNAPLs*. 2. *Bioslurping*. 3.
 Simulador STOMP. I. Barbosa, Maria Claudia *et al*. II.
 Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Civil. III. Título.

"Tudo tem o seu tempo determinado, e há tempo para todo o propósito debaixo do céu." *Eclesiastes 3:1*

À Deus, minha família e amigos, Luzes da minha vida, Com carinho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por estar sempre ao meu lado, guiando meus passos, me dando forças para enfrentar os obstáculos e mostrando que tudo é possível para aquele que crê.

À minha família por compreenderem minhas escolhas e pelo amor incondicional.

Às minhas orientadoras professora Maria Claudia Barbosa e Michelle Matos de Souza pela paciência, ensinamentos e acima de tudo, por confiarem no meu trabalho.

Aos meus amigos de PEC/COPPE, por todo companheirismo, momentos de alegria e palavras de conforto.

Aos "*Chingones*" pela amizade e cumplicidade. Vocês são como uma família para mim!

Ao Antonio Krishnamurti, por todo seu amor e incentivo. Seu apoio foi fundamental para a conclusão deste trabalho.

À Camila Rosa Bezerra por sua atenção e paciência ao me ajudar com os ensaios de laboratório e ajustes dos parâmetros de Van Genuchten.

Ao Orlando Caldas, pelo suporte técnico, o qual me permitiu a utilização do STOMP.

Ao Alessandro Barros, pelo auxílio na realização das análises de caracterização dos *LNAPLs*.

Ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) e Laboratório de Engenharia Química (LADEQ) pelas análises concedidas.

Ao CNPq, pela bolsa concedida durante todo o mestrado.

A todos que, de algum modo contribuíram para a construção desta dissertação, o meu mais sincero obrigada!

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DO SISTEMA DE EXTRAÇÃO MULTIFÁSICA UTILIZANDO O SIMULADOR STOMP

Samanta Ferreira Bortoni

Março/2018

Orientadores: Maria Claudia Barbosa Michelle Matos de Souza

Programa: Engenharia Civil

A contaminação do solo e águas subterrâneas devido a LNAPLs (Light nonaqueous phase liquids) tem sido alvo de preocupação ambiental. Uma tecnologia bastante utilizada nestes casos é a extração multifásica (MPE), na qual ocorre a recuperação simultânea das três fases do contaminante. O Bioslurping, uma das configurações do sistema MPE, realiza a extração dos fluidos por um único conduto, possuindo a maximização da extração de óleo como seu principal objetivo. Embora amplamente utilizado, grande parte dos conhecimentos relacionados à sua aplicação são empíricos. Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo principal a modelagem da MPE no módulo Bioslurping do STOMP usando dados de um solo natural brasileiro e diesel comercial, de modo a obter resultados que auxiliem a aplicação da técnica em campo. O STOMP é um simulador capaz de gerar previsões numéricas acerca do fluxo e transporte em subsuperfície, através do método das diferenças finitas. Foi realizada uma análise de sensibilidade com os parâmetros: vácuo aplicado e posicionamento do tubo pescador. Os resultados mostraram que o aumento excessivo do vácuo aplicado não gera grandes ganhos na quantidade de líquidos extraídos e que o melhor local para o posicionamento do tubo pescador está entre as interfaces ar-LNAPL e LNAPL-água. Também foram analisados o diâmetro do poço e comprimento da seção filtrante, porém, os resultados encontrados mostram que o módulo Bioslurping é limitado à variação desses parâmetros. Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

SENSITIVITY ANALYSIS OF THE MULTI-PHASE EXTRACTION SYSTEM USING THE STOMP SIMULATOR

Samanta Ferreira Bortoni

March/2018

Advisors: Maria Claudia Barbosa Michelle Matos de Souza

Department: Civil Engineering

Contamination of soil and groundwater due to LNAPLs (Light non-aqueous phase liquids) has been the subject of environmental concern. A technology widely used in these cases is multiphase extraction (MPE), in which simultaneous recovery of the three phases of the contaminant occurs. Bioslurping, one of the MPE system's configurations, extracts the fluids through a single conduit, with the maximization of oil extraction as its main goal. Although widely used, much of the knowledge related to its application is empirical. Therefore, the present research has as main aim modeling the multiphase extraction in the Bioslurping module of STOMP using data from a natural Brazilian soil and commercial diesel fuel, in order to obtain results that can help the application of the technique in the field. STOMP is a simulator capable of generating numerical predictions about flow and transport in subsurface through the finite difference method. A sensitivity analysis was performed considering the parameters: applied vacuum and tube tip position. The results showed that excessive increase of the applied vacuum does not generate large gains in the amount of liquids extracted and that the best place for positioning the tube tip is between the air-LNAPL and LNAPL-water interfaces. The well diameter and filter section length were also analyzed, however, the results show that the Bioslurping module is limited to the variation of these parameters.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
	1.1 MOTIVAÇÃO	2
	1.2 OBJETIVO	3
	1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
	1.3 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	4
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
	2.1 CONTAMINANTES ORGÂNICOS	5
	2.1.1 CONCEITOS FUNDAMENTAIS	6
	2.1.1.1 DENSIDADE E VISCOSIDADE	6
	2.1.1.2 POROSIDADE E TORTUOSIDADE	7
	2.1.1.3 TENSÃO INTERFACIAL	7
	2.1.1.4 MOLHABILIDADE	8
	2.1.1.5 CAPILARIDADE	9
	2.1.1.6 RELAÇÃO SATURAÇÃO – PRESSÃO (S-P)	. 11
	2.1.1.7 CÁLCULO DA ESPESSURA DE NAPL NO SOLO	. 19
	2.1.1.8 PERMEABILIDADE RELATIVA	21
	2.2 EOUACÕES DO FLUXO MULTIFÁSICO	23
	2.3 EXTRACÃO MULTIFÁSICA – MULTI-PHASE EXTRACTION (MPE)	. 25
	2.3.1 CONFIGURAÇÕES OPERACIONAIS	. 27
	2.3.1.1 SINGLE PUMP	. 27
	2.3.1.2 TWO PUMP	. 28
	2.3.1.3 BIOSLURPING	29
	2.3.2 APLICABILIDADE DA TECNOLOGIA MPE	30
	2.3.3 VANTAGENS E LIMITACÕES DA TECNOLOGIA MPE	32
	2.4 MODELOS NUMÉRICOS E A EXTRAÇÃO MUTIFÁSICA	.33
	2.4.1 O SIMULADOR STOMP	36
	2.4.1.1 MÓDULO <i>BIOSLURPING</i>	38
	2.4.2 ESTADO DA ARTE DA SIMULAÇÃO DA EXTRAÇÃO	20
	MULTIFÁSICA	41
3	METODOLOGIA	46
J	3 1 PLANEIAMENTO GERAL	46
	3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	46
	3 2 1 COLETA E PREPARO DO SOLO	46
	$322 \qquad CARACTERIZACÃO DO SOLO$	47
	3 2 3 ENSAIOS HIDRÁULICOS	48
	3 2 3 1 CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA	48
	3.2.3.1 CURVA DE RETENCÃO DE ÁGUA NO SOLO	40 //Q
	32.4 CARACTERIZAÇÃO DO LNAPI	
	3.2.4 ENGLISHER TENSÃO INTERFACIAL /SUPERFICIAL	53
	3.2.4.1 ENSAIOS DE TENSÃO INTERTACIAL/SULERIACIAL	57
	3.31 CONDICÕES COMPLITACIONAIS LITILIZADAS NA AS	54
	3 3 1 1 DOMÍNIO	54 57
	3.3.1.1 DOMINIC	55
	3.3.1.2 CONDIÇÕES OF ERACIÓNAIS E NOMERICAS 3.3.1.2 DRODRIEDADES DO MEIO E DO INADI	55
	3.3.1.5 I KOI KIEDADES DO WIEIO E DO LINAFL	55 56
	3.3.1.4 CONDIÇÕES DE CONTODIO	50 59
	3.3.1.3 CONDIÇUES DE CONTURIO	50
	3.3.1.0 CUNDIÇUES DE EATRAÇAU	00

4	RES	SULTADOS E DISCUSSÃO	
	4.1	RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO SOLO	
	4.1.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA	
	4.1.2	PROPRIEDADES HIDRÁULICAS	
	4.2	RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO LNAPL	67
	4.3	RESULTADOS DA MODELAGEM NO STOMP	69
	4.3.1	VÁCUO APLICADO	69
	4.3.2	TUBO PESCADOR	74
	4.3.3	DIÂMETRO DO POÇO E SEÇÃO FILTRANTE	80
5	CO	NCLUSÕES	
6	RE	COMENDAÇÕES	
7	RE	FERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	
8	AN	EXO I	
9	AN	EXO II	

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Comportamento dos LNAPLs e DNAPLs no meio subterrâneo	5
Figura 2.2 - Seção transversal de um poro do solo idealizada	8
Figura 2.3 - Molhabilidade em sistemas bifásicos	9
Figura 2.4 - Modelo idealizado do meio poroso segundo tubos capilares 1	0
Figura 2.5 - Parâmetros físicos da curva de retenção 1	2
Figura 2.6 - Representação das elevações de cada fluido no poço e espessura no solo. 2	20
Figura 2.7 - Curvas hipotéticas de permeabilidade relativa para um sistema bifásico	
água-LNAPL	22
Figura 2.8 - Efeitos da aplicação do vácuo no nível de bombeamento	26
Figura 2.9 - Desenho esquemático de um MPE na configuração Single Pump	27
Figura 2.10 - Desenho esquemático de um MPE na configuração Dual Pump 2	28
Figura 2.11 - Linha do tempo de simuladores	55
Figura 3.1 – Vista frontal do local de coleta do solo na pedreira Magé Mineração 4	7
Figura 3.3 - Representação esquemática do HYPROP5	60
Figura 3.4 - Extrator de Richards 5	51
Figura 3.2 - Método Wilhelmy plate 5	;3
Figura 3.5 - Representação gráfica do domínio, com o poço de extração hipotético e a	
fase livre de LNAPL 5	6
Figura 3.6 - Representação das condições de contorno das simulações 5	58
Figura 3.7 - Esquema de poços e suas respectivas áreas de influência 5	;9
Figura 4.1 - Curva granulométrica obtida com e sem a utilização de defloculante 6	52
Figura 4.2 - Difratograma de raios-X do solo em estudo	53
Figura 4.3 - Curva de retenção 1 gerada no RETC 6	6
Figura 4.4 - Curva de retenção 2 gerada no RETC 6	6
Figura 4.5 - Variação da taxa de extração com o vácuo aplicado7	0'
Figura 4.6 - Variação da saturação aquosa e líquida total (inicial e final) em	'3
Figura 4.7 - Variação da saturação aquosa e líquida total (inicial e final) em r = 1,84m	
para os sete posicionamentos da ponteira analisados7	6
	'9
Figura 4.8 - Saturação da fase livre inicial e final para os diferentes testes	
Figura 4.8 - Saturação da fase livre inicial e final para os diferentes testes	
Figura 4.8 - Saturação da fase livre inicial e final para os diferentes testes	0
 Figura 4.8 - Saturação da fase livre inicial e final para os diferentes testes	8 0

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Modelos empíricos de ajuste para a curva de retenção	14
Tabela 2.2 - Aplicabilidade da tecnologia MPE	32
Tabela 2.3 - Vantagens e desvantagens da tecnologia MPE em relação aos sistemas	
convencionais	33
Tabela 2.4 - Trabalhos realizados acerca da simulação da técnica MPE	41
Tabela 3.1 – Análises, respectivos métodos utilizados na caracterização do solo e	
laboratórios de realização das análises	47
Tabela 3.2 - Propriedades do meio utilizadas na AS	55
Tabela 3.3 - Propriedades do LNAPL utilizadas na AS	56
Tabela 3.4 - Condições de contorno adotadas nas simulações	60
Tabela 3.5 - Condições de extração para cada parâmetro analisado	61
Tabela 4.1 - Resultados das análises granulométricas com e sem a utilização de	
defloculante	62
Tabela 4.2 - Parâmetros químicos analisados para o solo em estudo	64
Tabela 4.3 - Parâmetros físicos dos corpos de prova	65
Tabela 4.4 - Resultados dos ensaios de condutividade hidráulica saturada	65
Tabela 4.5 - Resultados do ajuste das curvas de retenção no RETC	67
Tabela 4.6 - Resultados densidade, viscosidade, tensões superficiais e interfaciais para	ì
o diesel	67
Tabela 4.7 - Resultados das análises de tensão interfacial para a gasolina comum, sem	
álcool e etanol	68
Tabela 4.8 - Resumo dos volumes extraídos e taxa de extração total	69
Tabela 4.9 - Espessuras de NAPL inicial e final no solo para $r = 2,05m$	73
Tabela 4.10 - Massa extraída de fluido para as diferentes elevações do tubo pescador	
com vácuo aplicado de 20kPa	74
Tabela 4.11 - Espessuras de NAPL inicial e final no solo para $r = 1,84m$	76
Tabela 4.12 - Volumes extraídos de cada fluido e taxa total de extração para cada	
diâmetro analisado	80
Tabela 4.13 - Volumes extraídos de cada fluido e taxa total de extração para cada seçã	0
filtrante analisada	82

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT ACs	Associação Brasileira de Normas Técnicas Áreas Contaminadas
AFCEE	Air Force Center for Engineering and the Environment
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ARMOS	Areal Multiphase Organic Simulator
AS	Análise de sensibilidade
BC	Brooks-Corey
BDNAC	Banco de Dados Nacional sobre Áreas Contaminadas
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
COPPE	Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de
	Engenharia
СТС	Capacidade de Troca Catiônica
DE	Algoritmo de Evolução Diferencial
DNAPLs	Dense Non-Aqueous Phase Liquids
DP	Diâmetro do Poço de Extração
DRX	Difratometria de Raio-x
EDP's	Equações Diferenciais Parciais
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPA	Environmental Protection Agency
FORTRAN	IBM Mathematical FORmula TRANslation System
GA	Algoritmo Genético
LNAPLs	Light Non-Aqueous Phase Liquids
MPE	Extração Multifásica
NAPLs	Non-Aqueous Phase Liquids
NBR	Norma Brasileira
PNNL	Pacific Northwest National Laboratory
RETC	Retention Curve Computer Program
SA	Saturação Aquosa
SEAR	Surfactant-enhanced aquifer remediation
SF	Seção Filtrante
SLT	Saturação Líquida Total
SO	Saturação de Óleo

STOMP	Subsurface Transport Over Multiple Phases
STOMP-W	Subsurface Transport Over Multiple Phases – water model
STOMP-WO	Subsurface Transport Over Multiple Phases – water-oil model
STOMP-WOA	Subsurface Transport Over Multiple Phases – water-oil-air model
SVE	Técnica de Extração de Vapor
ТР	Tubo Pescador
ТРН	Hidrocarbonetos Totais de Petróleo
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
UFV	Universidade Federal de Viçosa
US Army	United States Army
USEPA	United States Environmental Protection Agency
VA	Vácuo Aplicado
VG	Van Genuchten

LISTA DE SÍMBOLOS

а	Constituinte ar
c	Constituintes ou componentes das Fases
cmH ₂ O	Centímetro de coluna d'água
D_{γ}^{c}	Difusão-dispersão do componente c na fase γ
D	Diâmetro do poço
Do	Espessura real de ocorrência de óleo no solo
Efluido	Espessura de fluido no poço (m)
F_{γ}^{c}	Tensor de fluxo advectivo de massa do componente c na fase γ
g _{xyz}	Aceleração da gravidade na direção x, y ou z
g	Fase gasosa
g*	Aceleração da gravidade
Grad _{fluido}	Densidade do fluido x Aceleração da gravidade
h	Carga de pressão (sucção)
Ho	Espessura de óleo no poço de monitoramento
h _i	Carga de pressão capilar da fase não-molhante
h_j	Carga de pressão capilar da fase molhante
i	Fluido não molhante
j	Fluido molhante
J_{γ}^{c}	Tensor de fluxo de massa do componente c devido à difusão-dispersão na
	fase γ
K	Permeabilidade
k	Permeabilidade intrínseca
k _{rg}	Permeabilidade relativa do gás
k _{rl}	Permeabilidade relativa aquosa
k _{rn}	Permeabilidade relativa do NAPL
k _{ry}	Permeabilidade relativa do fluido à fase γ
k _x , k _y , k _z	Permeabilidade intrínseca nas direções x, y e em z
1	Fase aquosa ou líquida
L _x , L _y , L _z	Comprimento do intervalo da seção filtrante em x, y e z
l _{xyz}	Distância entre o nó do grid e a localização do tubo pescador na direção
	x, y ou z

m	Parâmetro de Van Genuchten
m ^c	Fluxo de transferência de massa do componente c
M ^c	Peso molecular do componente c
M_{γ}	Peso molecular da fase γ
n	Parâmetro de Van Genuchten
n	Fase de NAPL ou fase oleosa
n _D	Porosidade Difusiva
ne	Porosidade efetiva
n _T	Porosidade Total de um solo
n_D	Porosidade difusiva
0	Constituinte óleo
P_{γ}^{m}	Pressão em um nó da malha que representa o campo na fase γ
$P_{\gamma}^{poço}$	Pressão do poço imposta pelo usuário e convertida em pressão de calibre
	pelo STOMP
P_{γ}^{tp}	Pressão no tubo pescador na fase y
Pγ	Pressão da fase γ
P_i	Pressão da fase não-molhante
P_j	Pressão da fase molhante
Р	Pressão Capilar ou sucção mátrica
Patm	Pressão atmosférica
R ou R _{curv}	Raio de curvatura média entre a interface das fases $i e j$
r	direção horizontal
r ₁ e r ₂	dos raios de curvatura da interface entre os fluidos
\mathbb{R}^2	Coeficiente de determinação
r _{o,x}	Raio do poço equivalente na malha nas direções x;
r _{o,y}	Raio do poço equivalente na malha nas direções y;
r _{o,z}	Raio do poço equivalente na malha nas direções z;
r _w	Raio do poço
S	Saturação
$\overline{S_g}$	Saturação efetiva do gás
s _k	Fator skin
$\overline{S_l}$	Saturação efetiva aquosa

$\overline{S_n}$	Saturação efetiva do NAPL
$\overline{S_t}$	Saturação efetiva líquida total
$S^*(h^*)$	Função escalonada da saturação – carga hidráulica capilar
S_N	Teor de umidade normalizado
Ī	Grau de Saturação Efetiva
S_o^{ao}	Saturação oleosa no sistema ar-óleo (real)
S _{res}	Grau de saturação residual
S _{sat}	Teor de umidade do material saturado
S_t^{aow}	Saturação líquida total no sistema ar, óleo e água (real)
S_w^{aow}	Saturação aquosa no sistema ar, óleo e água (real)
S_w^{ow}	Saturação aquosa no sistema óleo-água (real)
S_{γ}	Fração do poro ocupada pela fase γ
S ₁	Saturação da Fase aquosa ou liquida
T_{γ}	Temperatura da fase y
W	Constituinte água
WI	Índice modificado de poço de Peaceman
X_{γ}^{c}	Fração molar do componente c na fase γ
z_{γ}	Vetor de direção gravitacional
Z	direção vertical

GREGOS

α	Parâmetro de Van Genuchten
β_{ao}	Fator de escala ar-óleo
β_{ow}	Fator de escala óleo-água
β_{aw}	Fator de escala de um sistema de referência
β_{ij}	Fator de escala entre as fases i e j
γ	Fase do Fluxo Multifásico (aquosa, gasosa e/ou oleosa)
Δx , Δy , Δz	Dimensão das células do grid nas direções x, y e z
θ	ângulo de contato em um sistema bifásico
μ_{γ}	Viscosidade absoluta da fase γ
ρ_{ro}	Densidade relativa do óleo em relação à água
ρ_s	Densidade relativa do meio
ρ_{γ}	Densidade da fase γ (aquosa, gasosa e NAPL)
$ ho^*$	Densidade do fluido de referência
$ ho_{r\gamma}$	Densidade Relativa
$ ho_\gamma$	Densidade da fase γ (aquosa, gasosa ou oleosa)
ρ_d	Densidade específica aparente seca
σ^{*}	Tensão interfacial de referência
σ_{ij}	Tensão interfacial entre as fases i e j
σ	Tensão Interfacial
τ_{γ}	Fator de Tortuosidade para fase γ
Ψb	Máxima sucção que os poros de maior diâmetro são capazes de suportar
	sem serem drenados
Ψres	Valor de sucção a partir da qual sucções expressivas são necessárias para
	a drenagem do solo
ω_{γ}^{c}	Fração em massa do componente c na fase γ
ω_s^o	Fração de massa do composto orgânico adsorvida na superfície do solo

1 INTRODUÇÃO

Desde o momento em que ocorreu a interação entre o homem e a Terra, o meio ambiente tem sido constantemente modificado. O que inicialmente consistia no desenvolvimento de atividades produtivas e extração de matérias-primas manualmente, em pequena escala, adquiriu uma dimensão bem maior no século XVIII, com o advento da Revolução Industrial. Os resíduos e substâncias decorrentes de processos industriais passaram a impactar negativamente a saúde humana e o meio ambiente, culminando no surgimento de áreas contaminadas (ACs).

No Brasil, a contaminação dos solos e águas subterrâneas tem se mostrado uma problemática atual, sobretudo aquela causada por compostos orgânicos derivados de petróleo. Apesar do aumento da participação das fontes renováveis, cerca de 36,5% da matriz energética brasileira baseia-se no petróleo e seus derivados (BRASIL, 2017), com a presença de 41829 postos revendedores de combustíveis automotivos em todo país (ANP, 2016). A maioria das contaminações oriundas de substâncias derivadas de petróleo em meio subterrâneo ocorre devido a vazamentos acidentais durante o processo de transporte e/ou armazenamento destes em tanques subterrâneos, representando risco ambiental e à saúde humana.

Em 2000, com o intuito de estabelecer diretrizes para o licenciamento ambiental de postos de combustíveis, foi criada a Resolução Conama nº 273 (BRASIL,2000), incitando um melhor gerenciamento dessas áreas por parte das empresas responsáveis, bem como pelos órgãos competentes. Posteriormente, a Resolução Conama nº 420 (BRASIL, 2009) instituiu o Banco de Dados Nacional sobre Áreas Contaminadas (BDNAC), com o intuito de tornar públicas as informações sobre as ACs no país. Apesar de apenas três estados terem disponibilizado dados, é possível observar a representatividade das ACs por postos de combustíveis. Em São Paulo existem 5942 ACs, sendo 72% oriundas de postos revendedores de combustíveis (CETESB, 2017). Em Minas Gerais, de 655 ACs, 76% são devido a compostos derivados de petróleo (FEAM, 2017). Já no Rio de Janeiro, de 328 ACs, 60% corresponde à contaminação proveniente de postos de combustíveis (INEA, 2015).

Os contaminantes derivados de petróleo, em sua maioria, não são miscíveis em água, sendo chamados de *Non-Aqueous Phase Lliquids (NAPLs)*. Um vazamento de *NAPL* em meio subterrâneo ocasiona um fluxo multifásico, em três fases distintas (gasosa, livre e

aquosa), o que potencializa o risco, já que pode existir mais de um caminho entre a fonte e o receptor.

Tecnologia amplamente utilizada para a remediação de áreas contaminadas por *NAPLs*, a extração multifásica (MPE) consiste em um sistema de remediação *in situ*, o qual realiza a recuperação simultânea dos constituintes do contaminante em suas diversas fases (gasosa, dissolvida e livre), localizados na zona vadosa, franja capilar, zona saturada do solo e águas subterrâneas (US ARMY, 1999). Uma das configurações da técnica MPE, o *Bioslurping*, utiliza um único conduto para a extração conjunta dos líquidos e gases, possuindo como principal objetivo a maximização da extração da fase livre do contaminante.

Apesar da ampla utilização do *Bioslurping*, parte dos conhecimentos relacionados à sua aplicação são empíricos (SOUZA, 2015). A modelagem matemática representa uma ferramenta preditiva e interpretativa importante para o entendimento da distribuição dos contaminantes no solo e apoio à tomada de decisão quanto a detalhes e opções do processo de remediação mais adequados para otimizar a eficiência da técnica escolhida. A complexidade do fenômeno da extração multifásica, no entanto, dificulta a elaboração de modelos analíticos e mesmo numéricos, o que explica a ausência destes no mercado para utilização prática regular.

Em parceria com o *Pacific Northwest National Laboratory (PNNL)*, Souza (2015) desenvolveu um módulo específico para a simulação da MPE na configuração *Bioslurping*, o qual destaca-se, dentre outros fatores, por não utilizar condições de equilíbrio vertical para o cálculo das saturações e empregar o conceito de *well models*, permitindo a realização de simulações tridimensionais, as quais se aproximam mais da realidade.

A dissertação pretende dar continuidade aos estudos envolvendo a ferramenta desenvolvida por Souza (2015), a fim de fornecer mais conhecimentos teóricos baseados em fundamentos matemáticos, e assim subsidiar a aplicação do *Bioslurping* em campo e preencher a lacuna existente na literatura.

1.1 MOTIVAÇÃO

A principal motivação deste trabalho é a geração de resultados acerca da extração multifásica na configuração *Bioslurping* baseados em simulações numéricas. Ainda hoje, a aplicação desta técnica em campo baseia-se somente em experiências adquiridas

previamente, fazendo com que o processo de remediação, por muitas vezes, não seja eficiente, demandando mais tempo ou recursos que o necessário.

Acredita-se que soluções baseadas não somente em empirismo, mas também em simulações numéricas, possam potencializar a eficácia da técnica, uma vez que esta será operada em condições próximas às ideais.

1.2 OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo geral a simulação do processo de Extração Multifásica na configuração *Bioslurping* através do software STOMP. Para tanto, pretende-se realizar uma análise de sensibilidade relacionando os parâmetros tubo pescador, vácuo aplicado e comprimento da seção filtrante com a massa extraída do contaminante, em suas diferentes fases, comparando os resultados obtidos com dados existentes na literatura e com valores usualmente utilizados em campo.

O módulo *Bioslurping* do simulador STOMP apresenta diferenciais que fazem com que seus resultados se aproximem mais da realidade se comparados aos demais simuladores encontrados no mercado. Além disso, é a primeira vez que o módulo será utilizado levando em consideração parâmetros reais de solo brasileiro obtidos em laboratório.

Ademais, parâmetros como vácuo aplicado, posicionamento do tubo pescador e comprimento da zona filtrante, considerados críticos para o bom funcionamento da técnica, serão analisados no presente trabalho, gerando resultados norteadores para a aplicação do *Bioslurping* em campo. Os dois primeiros parâmetros também foram analisados por Souza (2015), e os dois conjuntos de resultados são comparados e discutidos.

1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinação das propriedades físicas, químicas, mineralógicas e hidráulicas do solo em estudo;
- Determinação da curva de retenção do sistema ar-água;
- Ajuste da curva de retenção e obtenção dos parâmetros de Van Genuchten;
- Caracterização do óleo diesel brasileiro segundo sua densidade e viscosidade;
- Estabelecimento das tensões interfaciais existentes entres os fluidos ar-óleo-água;

Estabelecimento de faixa de valores de elevação do tubo pescador, vácuo aplicado, diâmetro e comprimento da seção filtrante, nas quais o sistema *Bioslurping* é passível de funcionamento mais eficiente.

1.3 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

A pesquisa realizada envolveu fundamentação teórica acerca do assunto, estudos experimentais, simulações numéricas e análises de dados. Assim, para o melhor entendimento de cada etapa, este trabalho foi dividido em capítulos.

No capítulo 2 é apresentada uma revisão de literatura abrangendo os contaminantes orgânicos e o fluxo multifásico no solo, destacando os principais conceitos relacionados à temática. A seguir, é retratada a curva de retenção do solo, os modelos de ajuste existentes, a curva para o sistema trifásico, a teoria de extrapolação das relações constitutivas do sistema bifásico para o trifásico, bem como as equações governantes do fluxo multifásico em meio subterrâneo. A tecnologia de extração multifásica, suas características, aplicabilidades, configurações e limitações são descritas. No fim do capítulo é abordado o tema da modelagem numérica e a extração multifásica, delineando trabalhos já realizados sobre o tema e descrevendo o simulador STOMP e o módulo *Bioslurping* utilizado na presente dissertação.

O Capítulo 3 apresenta a metodologia utilizada nas análises experimentais, tais como, caracterização física, química, mineralógica e hidráulica do solo; ensaio de curva de retenção do solo; ensaios de tensão interfacial, densidade e viscosidade do *NAPL* em estudo. A seguir são descritos o método de ajuste da curva de retenção e os detalhes das simulações numéricas, a saber: domínio, condições operacionais e numéricas, condições de contorno, entre outras.

No Capítulo 4 são discutidos os resultados obtidos nas análises laboratoriais e numéricas.

No Capítulo 5 encontram-se as principais conclusões e recomendações desta pesquisa.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CONTAMINANTES ORGÂNICOS

O conhecimento das características do contaminante é indispensável para o entendimento de seu comportamento. De modo geral, os contaminantes podem ser divididos em orgânicos, os quais possuem carbono orgânico em sua constituição, e inorgânicos, que não apresentam carbono orgânico.

Dentre os compostos orgânicos responsáveis pela contaminação do meio subterrâneo, destacam-se os não miscíveis, chamados de *Non-Aqueous Phase Liquids (NAPLs)*, categoria frequentemente associada a hidrocarbonetos de petróleo. Produtos derivados de petróleo são misturas complexas de compostos orgânicos, majoritariamente hidrocarbonetos com pequenas frações de aditivos orgânicos ou inorgânicos (SUTHERSAN, 1999).

O grupo dos *NAPLs* pode ainda ser subdividido em duas categorias: *Light Non-Aqueous Phase Liquids (LNAPLs)*, que possuem densidade menor do que a água; e *Dense Non Aqueous Phase Liquids (DNAPLs)*, com densidade maior do que a água (FETTER, 1993). Quando ocorre um vazamento de *LNAPLs* na superfície, este se infiltra na zona não saturada até atingir o lençol freático, onde pode acumular ou se mover sobre a superfície da franja capilar. Por outro lado, contaminações de *DNAPLs* apresentam grande avanço vertical, atravessando a zona não saturada e o aquífero, até alcançar uma base rochosa impermeável, o que faz com que esse tipo de contaminação seja de difícil remediação (Figura 2.1).



Figura 2.1 - Comportamento dos *LNAPLs* e *DNAPLs* no meio subterrâneo Fonte: Adaptado de Suthersan (1999)

No meio subterrâneo, os *NAPLs* geram um fluxo multifásico, no qual seus constituintes podem estar presentes na forma aquosa (dissolvida em água), gasosa

(volatilizada) ou sob fase livre. Essas fases competem pelos espaços nos poros do solo, e apesar de serem governados pelo princípio da capilaridade, outros parâmetros influenciam no transporte e transferência de massa em um fluxo trifásico.

2.1.1 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

A seguir, serão apresentados alguns conceitos fundamentais referentes aos fluidos e aos sistemas multifásicos, necessários para o bom entendimento do presente trabalho.

2.1.1.1 DENSIDADE E VISCOSIDADE

A densidade de um fluido é definida como a massa por unidade de volume ocupado. De acordo com Miller et al (1998), em sistemas multifásicos, a densidade de um fluido em uma determinada fase pode ser descrita por uma equação, a qual é função da pressão, temperatura e volume. A Equação (2.1) expressa essa relação.

$$\rho_{\gamma} = \rho_{\gamma}(P_{\gamma}, T_{\gamma}, \omega_{\gamma}^{c}) \tag{2.1}$$

Onde:

 ρ_{γ} : Densidade da fase γ (aquosa, gasosa ou oleosa) [kg/m³];

 P_{γ} : Pressão da fase γ [Pa];

 T_{γ} : Temperatura da fase γ [K];

 ω_{γ}^{c} : fração do componente j (água, ar ou óleo) na fase γ [-].

Em sistema multifásicos, é muito comum se trabalhar com o conceito de densidade relativa ($\rho_{r\gamma}$), correspondente à razão entre a densidade de um dado fluido e a densidade do fluido utilizado como referência (para condições padrão, a água é o fluido de referência).

A viscosidade é definida como a resistência de um fluido ao escoamento, sendo uma propriedade intrínseca de um determinado fluido, podendo variar significativamente entre compostos orgânicos distintos (US ARMY, 1999). A viscosidade de um fluido varia, principalmente, de acordo com sua composição, temperatura e pressão.

Em fluxos multifásicos, também existe o conceito de viscosidade relativa (v_{γ}), que consiste na razão entre a viscosidade de uma fase em particular e a viscosidade do fluido de referência (usualmente utilizada água sob condições padrão).

2.1.1.2 POROSIDADE E TORTUOSIDADE

A porosidade total (n_T) de um solo é a relação entre o volume de vazios e o volume total, considerando todos os poros, conectados ou não. A porosidade efetiva (n_e) associa o volume poroso interconectado disponível para o fluxo livre, enquanto a porosidade difusiva (n_D) , refere-se a todos os poros interconectados.

Outro parâmetro importante, o fator de tortuosidade (τ_{γ}), reflete quão tortuosa é a estrutura de um meio poroso, e está relacionado ao fluxo difusivo. Segundo White & Oostrom (2000), a equação proposta por Millington & Quirk (1959) pode ser estendida para o sistema trifásico (Equação (2.2)).

$$\tau_{\gamma} = (n_D)^{\frac{1}{3}} (s_{\gamma})^{\frac{7}{3}}$$
(2.2)

Onde:

γ: Fases do Fluxo Multifásico (aquosa, gasosa e/ou oleosa);

 n_D : Porosidade difusiva [-];

 S_{γ} : Saturação da fase γ , ou seja, fração do poro ocupada pela fase γ [-].

2.1.1.3 TENSÃO INTERFACIAL

As moléculas de um determinado fluido mantêm-se unidas devido às forças de atração de Van der Waals e as pontes de hidrogênio, a qual varia de um fluido para outro. Quando dois fluidos imiscíveis coexistem, forma-se uma interface que é deslocada pelo fluido com forças atrativas superiores, objetivando o equilíbrio. Essa interface comportase como uma membrana contrátil submetida à tensão resultante da diferença de pressão entre os fluidos (REDDI & INYANG, 2000).

A tensão existente na interface, conhecida como tensão interfacial (σ), representa o trabalho necessário para separar uma unidade de área de duas substâncias distintas, sendo expressa em força por unidade de comprimento. A tensão interfacial entre um líquido e seu próprio vapor é chamada de tensão superficial.

Tensões interfaciais entre fluidos são de extrema importância para a solução das equações do fluxo e transporte em sistemas trifásicos. Este parâmetro é utilizado na determinação de fatores de escala (LENHARD & PARKER, 1987; LENHARD, 1994), essenciais para a teoria de extensão de sistemas bifásicos para trifásicos, que será

discutida mais adiante. A definição de fator de escala pode ser observada na Equação (2.3).

$$\beta_{ij} = \frac{\sigma^*}{\sigma_{ij}} \tag{2.3}$$

Onde:

 β_{ii} : Fator de escala entre as fases i e j [-];

 σ^* : Tensão interfacial de referência (geralmente entre ar-água não contaminada) [N/m];

 σ_{ij} : Tensão interfacial entre as fases i e j [N/m].

2.1.1.4 MOLHABILIDADE

A distribuição de dois fluidos imiscíveis no meio poroso ocorre de forma a minimizar a energia gasta no deslocamento e obter o balanço de forças na interface. Um deles possuirá uma preferência pelas partículas sólidas do solo (mais molhante), ocupando os poros menores, enquanto o outro (menos molhante), ficará restrito aos poros de maior diâmetro (Figura 2.2a). De acordo com Parker (1989), a descrição das relações S-P (Saturação-Pressão) do sistema trifásico baseia-se na sequência de molhabilidade (do mais molhante para o menos molhante), da água, óleo e ar. Assim, em um fluxo multifásico, a água estará presente nos poros menores, em contato direto com as partículas de solo; o óleo ocupará os poros em contato direto com a água, mas não com o solo; e o ar ocupará o restante dos vazios em contato com o óleo (Figura 2.2b).



Figura 2.2 - Seção transversal de um poro do solo idealizada para (a) dois fluidos e (b) três fluidos Fonte: Adaptado de Parker (1989)

Através do ângulo de contato resultante da interação das forças moleculares atuantes nas interfaces líquido-líquido e líquido-sólido, é possível avaliar a molhabilidade de um determinado fluido, em relação a outro, quando ambos estão em contato como uma superfície sólida. A Figura 2.3 ilustra o conceito do ângulo de contato (θ) em um sistema bifásico.



Figura 2.3 - Molhabilidade em sistemas bifásicos

Se θ <90°, o líquido molhante é o fluido A e o não-molhante o fluido B; para θ >90°, o líquido molhante é o fluido B e o não-molhante o fluido A; e para θ =90°, fala-se em uma molhabilidade equivalente entre os dois fluidos.

2.1.1.5 CAPILARIDADE

A molhabilidade dos fluidos imiscíveis existentes no meio poroso é controlada pela tensão interfacial, como descrito na seção anterior. Por sua vez, a tensão interfacial está relacionada à diferença de pressão presente na superfície de contato entre os fluidos (menisco), a qual denomina-se pressão capilar (P) ou sucção mátrica e encontra-se descrita na Equação (2.4).

$$P = P_i - P_i \tag{2.4}$$

Onde:

P_i: Pressão da fase não-molhante [N];*P_j*: Pressão da fase molhante [N];

Além de relacionar-se com a tensão interfacial, a pressão capilar também é função dos raios de curvatura ($r_1 e r_2$) da interface entre os fluidos, podendo ser descrita pela Equação de Laplace (Equação (2.5)), a qual é passível de simplificação quando os raios de curvatura são iguais ($r_1 = r_2 = R - Equação (2.6)$).

$$P = \sigma_{ij} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \tag{2.5}$$

$$P = \frac{2\sigma_{ij}}{R} \tag{2.6}$$

Onde σ_{ij} representa a tensão interfacial entre o fluido molhante e não-molhante [N/m].

Entretanto, os meios porosos são altamente complexos, e por isso, é comum representá-los de maneira bem simplificada, como sendo um conjunto de tubos capilares (Figura 2.4). Essa simplificação permite que a Equação (2.6) seja reescrita conforme a Equação (2.7).



Figura 2.4 - Modelo idealizado do meio poroso segundo tubos capilares Fonte: Taytelbaum (2008), adaptado de Fredlund & Rihardjo (1993).

$$P = \frac{2\sigma_{ij}\cos\theta}{r} \tag{2.7}$$

Também é possível reescrever a primeira parte da Equação (2.4) em função da carga de pressão capilar (h), dividindo os termos da equação pela densidade do fluido de referência e a aceleração da gravidade, como pode ser observado na Equação (2.8).

$$h = h_i - h_j = \frac{(P_i - P_j)}{\rho^* g^*}$$
(2.8)

Onde:

h_i: Carga de pressão capilar da fase não-molhante [m];

h_j: Carga de pressão capilar da fase molhante [m];

 ρ^* : Densidade do fluido de referência (geralmente água) [kg/m³].

 g^* : Aceleração da gravidade [m/s²]

2.1.1.6 RELAÇÃO SATURAÇÃO - PRESSÃO (S-P)

Em um fluxo multifásico, o meio poroso encontra-se preenchido por diferentes fluidos imiscíveis. A fração ocupada por cada fluido é referida como saturação, sendo a soma da saturação dos fluidos em um fluxo multifásico igual a 1 (100%). O grau de saturação de um determinado fluido é função da sucção mátrica, sendo esta relação comumente denominada de curva de retenção.

• CURVA DE RETENÇÃO

Os solos não saturados apresentam peculiaridades, tornando indispensável o estudo da distribuição, retenção e liberação da água para a compreensão de seu comportamento em cenários diversos. Mediante a presença de água, os solos não saturados apresentam comportamento específico, podendo ser expresso pela curva de retenção de água, a qual representa a relação entre a quantidade de água presente no material poroso e a sucção necessária para sua remoção. Segundo Fredlund (2002) e Fredlund (2006), a curva de retenção é peça chave no processo de implantação da mecânica dos solos não saturados na engenharia, sendo considerada a propriedade mais importante dos solos não saturados.

A representação da curva de retenção pode ocorrer de diversas maneiras, já que a quantidade de água armazenada no solo e a sucção possuem diferentes formas de apresentação. Com relação ao teor de água, pode-se utilizar a representação segundo o grau de saturação, teor de umidade volumétrico e grau de saturação efetivo. A utilização do grau de saturação efetivo objetiva não só a representação da quantidade de água no solo, mas também a obtenção de informações sobre a porcentagem de água relativamente livre armazenada no solo (CARVALHO et al, 2015). O grau de saturação efetivo pode ser definido pela Equação (2.9) a seguir.

$$\bar{S} = \frac{S - S_{res}}{1 - S_{res}} \tag{2.9}$$

Onde S_{res} é o grau de saturação residual, ou seja, a quantidade de água retida sob altas tensões, tornando difícil sua mobilidade.

Como introduzido por Fredlund (2006), os valores de sucção da curva de retenção podem ser divididos em três zonas: saturada (zona de efeito de fronteira), de desaturação (transição) e residual, conforme pode ser visto na Figura 2.5.



A primeira zona representa o intervalo em que o material se encontra completamente saturado, estendendo-se até o valor de sucção correspondente ao "valor de entrada de ar" (Ψ_b na Figura 2.5). Fisicamente, Ψ_b representa a máxima sucção que os poros de maior diâmetro são capazes de suportar sem serem drenados, remetendo à relação do tamanho do poro e raio do menisco com a sucção matricial.

A zona de dessaturação é limitada por Ψ_b e a sucção residual (Ψ_{res} na Figura 2.5). Neste trecho, a sucção aumenta conforme a água é drenada dos poros, de modo que a água se encontra em uma condição livre nos poros.

A zona residual tem início com Ψ_{res} , a partir da qual sucções expressivas são necessárias para a drenagem do solo. Neste trecho pode-se identificar a saturação residual,

ou seja, aquela correspondente à condição menos livre (comparada à água drenada na forma de fluxo líquido) de água no solo.

O formato das curvas de retenção é reflexo da distribuição de tamanho dos poros, mineralogia, variação do volume total, grau de intemperismo, entre outros fatores, e pode ser dividido em unimodais ou bimodais. As curvas unimodais apresentam um único trecho de dessaturação, enquanto nas bimodais, duas regiões de entrada de ar são observadas. Existem ainda as multimodais, com múltiplos trechos de dessaturação, porém, não são o foco do presente trabalho.

Dentre os fatores que influenciam a curva de retenção, destaca-se a granulometria do material, de modo que é possível obter a curva de retenção a partir da curva granulométrica, mediante a utilização de modelos empíricos de previsão, definidos com base em extensos bancos de dados.

• MODELO DE AJUSTE DAS CURVAS DE RETENÇÃO

A construção de uma curva de retenção é realizada através de dados obtidos experimentalmente e o posterior ajuste destes às equações de modelos pré-estabelecidos. Os modelos de ajuste permitem a obtenção indireta de propriedades mecânicas, hidráulicas e de fluxo nos solos não saturados através de correlações teóricas. Ao longo dos anos, diversas equações de previsão foram sugeridas, conforme observado na Tabela 2.1 abaixo.

Autor	Equação	Parâmetros
Gardner (1956)	$S_N = 1/(1 + a_g \psi^{n_g})$	a _g , n _g
Brooks e Corey (1964)	$S_N = 1 \qquad \psi \le \psi_b$ $S_N = (\psi/\psi_b)^{-\lambda_{bc}} \qquad \psi > \psi_b$	ψ_b , λ_{bc}
Brutsaert (1966)	$S_N = 1/(1 + (\psi/a_b)^{n_b})$	a_b , n_b
Van Genuchten (1980)	$S_N = 1/(1 + (\alpha_{vg} \psi)^{n_{vg}})^{m_{vg}}$	$lpha_{vg}, m_{vg}, n_{vg}$
McKee e Bumb (1984)	$S_N = 1 \psi \le \psi_b$ $S_N = exp((a_{m1} - \psi)/n_{m1}) \psi > \psi_b$	a_{m1}, n_{m1}, ψ_b
McKee e Bumb (1987)	$S_N = 1/(1 + exp((a_{m2} - \psi)/n_{m2}))$	a_{m2}, n_{m2}
Fredlund e Xing (1994)	$w = C(\psi) w_{s} / [ln(e + (\psi/a_{fx})^{n_{ft}})]^{m_{fx}}$ $C(\psi) = 1 - ln(1 + \psi/\psi_{r}) / ln(1 + 10^{6}/\psi_{r})$	$a_{fx}, n_{ft}, m_{fx}, \psi_r$
Gitirana Jr. e Fredlund (2004)– unimodal	$S = \frac{S_1 - S_2}{1 + (\psi / \sqrt{\psi_b \psi_{res}})} + S_2$	$\psi_b, \psi_{res}, S_{res}, a$
Fonte: CARVALHO at al. (2015)		

Tabela 2.1 - Modelos empíricos de ajuste para a curva de retenção

Fonte: CARVALHO et al. (2015)

O modelo proposto por van Genuchten (1980) foi baseado nas expressões de condutividade hidráulica de Mualem (1976a) e encontra-se descrito na Equação (2.10).

$$S_N = \frac{1}{(1 + (\alpha h)^n)^m}$$
(2.10)

Onde:

 S_n : teor de umidade normalizado ($S_N = \frac{S - S_{res}}{S_{sat} - S_{res}}$) [%] α , m, *n*: parâmetros de van Genuchten h: carga de pressão (sucção) [cm]

Assim, o grau de saturação (S) em função da carga de pressão é dado pela Equação (2.11) a seguir.

$$S = S_{res} + \frac{(S_{sat} - S_{res})}{(1 + (\alpha h)^n)^m}$$
(2.11)

Onde:

S_{res}: grau de saturação residual [%];

 S_{sat} : teor de umidade do material saturado [%].

Como o modelo é baseado no modelo de Mualem (1976a), o parâmetro m pode ser descrito pela Equação (2.12).

$$m = 1 - \frac{1}{n} \tag{2.12}$$

O modelo de van Genuchten (1980) foi o escolhido para ser utilizado no presente trabalho, uma vez que possui ampla utilização e bom ajuste aos dados experimentais.

• CURVA DE RETENÇÃO PARA O SISTEMA TRIFÁSICO

A infiltração de *NAPLs* no solo produz um fluxo multifásico, já que esses contaminantes possuem baixa miscibilidade em água e vários são também voláteis. Além disso, fatores como heterogeneidade do meio, características do contaminante, interação entre meio e fluido, e as relações constitutivas tornam o entendimento e modelagem do fluxo multifásico algo bastante complexo.

A partir da década de 80, procedimentos experimentais foram desenvolvidos para o sistema bifásico e trifásico, com o intuito de obter a curva de retenção para ambos os sistemas. De execução mais fácil, os procedimentos para sistemas bifásicos encontramse bem descritos (Machado & Dourado, 2001; Lenhard *et al.*, 2002; Sharma & Mohamed, 2003), já os experimentos para o sistema trifásico são complexos e de difícil execução, sendo documentados por poucos autores (Lenhard & Parker, 1988).

Em sistemas multifásicos, existem as chamadas relações constitutivas, representadas pelas relações entre permeabilidade, grau de saturação e pressão (k-S-P), as quais sofrem variação com a estrutura dos poros, o meio e as características dos fluidos, sendo essenciais para a previsão eficiente do fluxo multifásico. A medição experimental das relações constitutivas torna-se complexa em sistemas trifásicos, e por isso, observa-se a utilização das relações de um sistema bifásico como base para a previsão das relações (CARVALHO *et al.*, 2015).

Leverett (1941) foi o primeiro a sugerir a extensão entre a relação de saturaçãopressão capilar (S-P) do sistema bifásico para o trifásico. Posteriormente, através de fatores de escala, Parker *et al.* (1987) propuseram uma técnica de extensão das relações S-P do sistema bifásico para o trifásico, onde uma única expressão paramétrica pudesse ser utilizada. Lenhard & Parker (1987) avaliaram a técnica empírica de escalonamento proposta por Parker et al. (1987) através da aplicação em sistemas com líquidos orgânicos distintos. O procedimento de escalonamento foi aplicado às funções de retenção de Brooks-Corey (1964) e Van Genuchten (1980).

• TEORIA DA EXTENSÃO DAS RELAÇÕES CONSTITUTIVAS DE SISTEMAS BIFÁSICOS PARA TRIFÁSICOS

Antes de iniciar a descrição da teoria, é importante que o leitor saiba diferenciar com clareza o conceito de fase e constituinte. No fluxo multifásico do presente estudo existem as fases imiscíveis aquosa (l), gasosa (g) e de NAPL (n), as quais podem apresentar óleo (o), água (w) ou ar (a) como constituintes. Após uma contaminação por diesel, por exemplo, a fase aquosa apresentará em sua constituição o óleo dissolvido, o gás dissolvido e a água.

A teoria da extensão das relações constitutivas do sistema bifásico para o trifásico considera a sequência de molhabilidade (água>óleo>ar), a saturação aquosa (S_1) como fator dependente apenas da diferença de pressão entre as fases aquosa e de NAPL (fase livre), e analogamente, a saturação líquida total (S_t) como fator dependente apenas da pressão entre as fases de NAPL e gasosa (LEVERETT, 1941; PARKER et al., 1987).

Considerando um sistema bifásico com um fluido molhante *j* e um não molhante *i*, em um meio poroso com drenagem seguindo um único caminho preferencial (não são considerados os efeitos da histerese), pode-se obter a função única de saturação-pressão capilar S_j(P_{ij}) através da saturação do fluido molhante e a diferença de pressão entre os dois fluidos.

Considerando a Equação (2.4) e a função saturação – pressão capilar $S_j(P_{ij})$, para uma escala macroscópica, pode-se inferir o tamanho do poro do meio, resultando na função de distribuição do tamanho dos poros $S(R) \equiv S_j(R_{ij})$, uma vez conhecida a tensão interfacial (σ_{ij}). Assim, para os sistemas bifásicos ar-água, óleo-água e ar-óleo, pode-se escrever as equações a seguir, as quais sugerem que as funções S-P para sistemas bifásicos podem ser calculadas pelas tensões interfaciais (LENHARD & PARKER, 1987).

$$S_w \left(\frac{2\sigma_{aw}}{P_{aw}}\right) = S(R) \tag{2.13}$$

$$S_w\left(\frac{2\sigma_{ow}}{P_{ow}}\right) = S(R) \tag{2.14}$$

$$S_o\left(\frac{2\sigma_{ao}}{P_{ao}}\right) = S(R) \tag{2.15}$$

Onde:

a, w, o: Ar; água, óleo;

R ou R_{curv}: Raio de curvatura média entre a interface das fases *i* e *j* [m].S: Saturação (real) [-].

No procedimento proposto por Parker et al. (1987), as relações de saturação e carga capilar de qualquer sistema bifásico são ajustadas de forma a obter uma única função escalonada para um dado meio poroso, após a aplicação de uma transformação linear para cargas capilares, como descrito nas equações a seguir.

$$\overline{S_w}(\beta_{aw}h_{aw}) = S^*(h^*) \tag{2.16}$$

$$\overline{S_w}(\beta_{ow}h_{ow}) = S^*(h^*) \tag{2.17}$$

$$\overline{S}_t(\beta_{ao}h_{ao}) = S^*(h^*) \tag{2.18}$$

Onde:

$$\overline{S_w}:\frac{(S_w-S_{res})}{(1-S_{res})}$$
$$\overline{S_t}:\frac{(S_w+S_o-S_{res})}{(1-S_{res})}$$

 S_{res} : Saturação residual/irredutível real (Constante em todos os sistemas bifásicos (Lenhard & Parker (1987)) [-];

 $S^*(h^*)$: Função escalonada da saturação – carga hidráulica capilar [-].

Deste modo, é possível inferir as Equações (2.19) e (2.20).

$$\beta_{aw}h_{aw} = \beta_{ow}h_{ow} = \beta_{ao}h_{ao} \tag{2.19}$$

$$\frac{h_{aw}}{\sigma_{aw}} = \frac{h_{ow}}{\sigma_{ow}} = \frac{h_{ao}}{\sigma_{ao}}$$
(2.20)

Como a relação $S^*(h^*)$ é arbitrária em magnitude absoluta, o fator de escala de um sistema de referência pode ser adotado arbitrariamente. Parker et al. (1987) escolheu o sistema ar-água convenientemente como referência, adotando, portanto, $\beta_{aw} = 1$. Assim, usando as Equações (2.19) e (2.20), os demais fatores de escala podem ser estimados:

$$\beta_{ow} = \frac{\sigma_{aw}}{\sigma_{ow}} \tag{2.21}$$

$$\beta_{ao} = \frac{\sigma_{aw}}{\sigma_{ao}} \tag{2.22}$$

Partindo das hipóteses feitas por Leverett (1941) para extensão das relações saturação-pressão dos sistemas bifásicos para os trifásicos, e de observações da relação permeabilidade-saturação em sistemas trifásicos (Leverett and Lewis, 1941; Corey et al.,1956), pode-se escrever a equação a seguir, a qual é amplamente utilizada para previsão das relações S-P no sistema trifásico, a partir de medidas S-P dos sistemas bifásicos.

$$S_w^{aow}(h_o) = S_w^{ow}(h_{ow}) \tag{2.23}$$

$$S_t^{aow}(h_{ao}) = S_o^{ao}(h_{ao}) \tag{2.24}$$

Onde:

 S_w^{aow} : Saturação aquosa no sistema ar, óleo e água (real) [-]; S_t^{aow} : Saturação líquida total no sistema ar, óleo e água (real) [-]. S_w^{ow} : Saturação aquosa no sistema óleo-água (real) [-]; S_o^{ao} : Saturação oleosa no sistema ar-óleo (real) [-].

Para um meio poroso não deformado, pode-se inferir que, para uma determinada saturação do fluido molhante nos sistemas ar-água, ar-óleo e óleo-água, a soma da pressão
capilar nos sistemas ar-óleo e óleo-água, deve ser igual a pressão capilar do sistema arágua. Assim, para $S_o^{ao} = S_w^{ow} = S_w^{aw}$ medidos no sistema bifásico, tem-se:

$$h_{ao} + h_{ow} = (h_a - h_o) + (h_o - h_w)$$

$$h_{ao} + h_{ow} = h_a - h_w$$

$$h_{ao} + h_{ow} = h_{aw}$$
(2.25)

Combinando as Equações (2.16) e (2.18) com a Equação (2.25), tem-se que para um meio poroso rígido, os coeficientes de escala podem ser relacionados pela Equação a seguir.

$$\frac{1}{\beta_{ow}} + \frac{1}{\beta_{ao}} = \frac{1}{\beta_{aw}}$$
(2.26)

Por fim, pode-se concluir que para a extensão do sistema bifásico para um trifásico, em um meio poroso rígido, são necessários somente os dados das relações S-P de dois dos sistemas bifásicos (ar-água, ar-óleo, óleo-água), bem como suas tensões interfaciais.

2.1.1.7 CÁLCULO DA ESPESSURA DE NAPL NO SOLO

No fluxo multifásico, a distribuição vertical do contaminante no solo varia de acordo com a granulometria e as pressões nas fases de *LNAPL*, gasosa e aquosa (efeitos de capilaridade), fazendo com que a espessura de óleo observada em um poço de monitoramento, não seja a mesma encontrada no solo. Na Figura 2.6 pode ser observada as interfaces entre os fluidos, a constituição de cada camada, bem como a espessura de óleo aparente H_0 (aquela observada no poço) e a real D_0 (espessura de ocorrência de óleo no solo).



Figura 2.6 - Representação das elevações de cada fluido no poço e espessura no solo Fonte: Souza *et al.* (2015)

Observa-se que D_0 é maior que H_0 , permitindo a inferência de que medir somente a espessura do óleo no poço de monitoramento e tomá-la como aquela presente no solo, representa uma subestimativa da contaminação. Entretanto, o valor de H_0 , juntamente com parâmetros referentes aos fluidos, pode ser utilizado para aferir o comprimento de D_0 .

De acordo com Lenhard & Parker (1990), a espessura real de ocorrência de óleo no solo pode ser descrita pela Equação (2.27).

$$D_o = \frac{\rho_{ro}\beta_{ao}H_o}{\beta_{ao}\rho_{ro} - \beta_{ow}(1 - \rho_{ro})}$$
(2.27)

Onde:

H_o: Espessura de óleo no poço de monitoramento [cm]; $ρ_{ro}$: Densidade relativa do óleo em relação à água [-]; $β_{ao}$: Fator de escala ar-óleo [-] (Equação (2.3)); $β_{ow}$: Fator de escala óleo-água [-] (Equação (2.3)).

Vale ressaltar que a Equação (2.27) é válida somente para o modelo de Van Genuchten - VG (1980), o qual não leva em consideração a franja capilar na interface óleo-água. Já para o modelo de curva de retenção de Brooks-Corey - BC (1964), o qual considera a franja capilar, a Equação (2.27) teria esse parâmetro subtraído do seu lado direito.

Deste modo, observa-se valores distintos para H_0 e D_0 para um mesmo cenário, caso modelos de curva de retenção distintos sejam adotados. Lenhard & Parker (1990)

relataram o valor de $D_0 = 120$ cm para um determinado solo, usando o modelo de VG. Quando se utilizou o modelo de BC, este valor foi reduzido em 65 cm devido a parcela referente à franja capilar.

2.1.1.8 PERMEABILIDADE RELATIVA

Durante a ocorrência de fluxo simultâneo de dois ou mais fluidos imiscíveis, parte dos vazios disponível será preenchido por um fluido, e o restante pelos demais fluidos do sistema. Ou seja, há uma espécie de competição pelos poros vazios, fazendo com que a área disponível para cada fluido percolar seja menor que a área da secção transversal total. Nesse sentido, surge o conceito de permeabilidade relativa.

Segundo Fetter (1993), a permeabilidade relativa é a razão entre permeabilidade intrínseca de um fluido, a uma dada condição de saturação, e a permeabilidade intrínseca total do meio poroso. Em outras palavras, este coeficiente reflete a habilidade de um determinado fluido em mover-se através de um meio poroso que já se encontra parcialmente ocupado por um ou mais fluidos (US ARMY, 1999).

Deste modo, a permeabilidade relativa é função da saturação, a qual varia com a pressão capilar, logo, o parâmetro em questão também sofre influência da capilaridade. Quando apenas um fluido ocupa o meio poroso, possuindo o total dos vazios para percolar, diz-se que a permeabilidade relativa para essa fase é 1. Analogamente, a permeabilidade relativa será nula se o fluido em questão não estiver mais interconectado com o meio, inviabilizando seu fluxo.

A Figura 2.7 representa um diagrama simplificado de permeabilidade relativa para um sistema bifásico hipotético água-LNAPL, ilustrando como fluidos interferem em suas mobilidades.



Figura 2.7 - Curvas hipotéticas de permeabilidade relativa para um sistema bifásico água-*LNAPL* Fonte: Adaptado de Newell *et al.* (1995)

Na Zona I, o *LNAPL* encontra-se móvel, em fase contínua e com alta saturação. Enquanto a água está restrita aos poros menores, sendo sua permeabilidade relativa baixa. Na Zona II, ambos os fluidos ocorrem em fase contínua e com permeabilidade relativa reduzida devido a saturação do outro fluido. Na Zona III, o fluxo é predominantemente aquoso, o LNAPL é descontínuo e aprisionado com saturação residual nos poros isolados do solo. Também é possível observar que deve existir uma saturação mínima do fluido para que sua permeabilidade relativa seja diferente de zero.

Comumente, as relações constitutivas de permeabilidade – saturação (k-S) para um sistema trifásico são representada por modelos de permeabilidade relativa como os propostos por Burdine (1953) ou Mualem (1976). No presente trabalho será utilizado o modelo de permeabilidade de Mualem (1976) combinado com o modelo de curva de retenção de Van Genuchten (1980), o qual encontra-se descrito nas equações a seguir.

$$k_{rl} = (\bar{S}_l)^{\frac{1}{2}} \left[1 - (1 - (\bar{S}_l)^{\frac{1}{m}})^m \right]^2$$
(2.28)

$$k_{rn} = (\bar{S}_n)^{\frac{1}{2}} \left[(1 - (\bar{S}_l)^{\frac{1}{m}})^m - (1 - (\bar{S}_l)^{\frac{1}{m}})^m \right]^2$$
(2.29)

$$k_{rg} = (\bar{S}_g)^{\frac{1}{2}} \left[1 - (\bar{S}_t)^{\frac{1}{m}} \right]^{2m}$$
(2.30)

Onde:

m: Parâmetro hidráulico de van Genuchten [-];

 k_{rl} , k_{rn} , k_{rg} : Permeabilidade relativa aquosa, do NAPL e do gás, respectivamente [-];

 $\overline{S}_{l}, \overline{S}_{n}, \overline{S}_{g}, \overline{S}_{t}$: Saturação efetiva aquosa, do NAPL, gasosa e líquida total, respectivamente [-].

Vale ressaltar que as funções de Mualem (1976) descritas acima não levam em consideração o fenômeno de histerese observado durante a embebição e drenagem de um solo.

2.2 EQUAÇÕES DO FLUXO MULTIFÁSICO

As equações de transporte para *NAPLs* são oriundas da combinação do princípio de conservação de massa e as relações constitutivas. A modelagem do fluxo multifásico é complexa, envolvendo várias fases, onde pode ocorrer transferência de fluidos. Deste modo, costuma-se solucionar as equações para uma das fases e então, acoplá-las utilizando as relações de capilaridade e saturação (ABRIOLA & PINDER, 1985a, 1985b; REDDI & INYANG, 2000). O formato das equações varia de um autor para outro, assim, para um melhor entendimento e padronização de nomenclatura em todo este trabalho, a notação de WHITE & OOSTROM (2000) foi adotada. A equação (2.31) representa o balanço de massa do componente c na fase γ .

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\sum_{\gamma=l,g,n} (n_D \omega_{\gamma}^w \rho_{\gamma} S_{\gamma}) \right] = -\sum_{\gamma=l,g,n} \{ \nabla F_{\gamma}^w + \nabla J_{\gamma}^w \} + m^w$$
$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\sum_{\gamma=l,g,n} (n_D \omega_{\gamma}^a \rho_{\gamma} S_{\gamma}) \right] = -\sum_{\gamma=l,g,n} \{ \nabla F_{\gamma}^a + \nabla J_{\gamma}^a \} + m^a \qquad (2.31)$$
$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\sum_{\gamma=l,g,n} (n_D \omega_{\gamma}^o \rho_{\gamma} S_{\gamma}) + (1 - n_D) \omega_S^o \rho_S \right] = -\sum_{\gamma=l,g,n} \{ \nabla F_{\gamma}^o + \nabla J_{\gamma}^o \} + m^o$$

Onde:

 ρ_{γ} : Densidade da fase γ [kg/m³];

 S_{γ} : fração do poro ocupada pela fase γ [-];

 ω_{γ}^{c} : Fração de massa do componente c (água, ar e óleo) na fase γ (aquosa, gasosa e NAPL) [-];

 n_D : Porosidade difusiva [-];

*n*_t: Porosidade total [-];

 ω_s^o : Fração de massa do composto orgânico adsorvida na superfície do solo [-]; ρ_s : Densidade relativa do meio [kg/m³]; F_{γ}^c : Tensor de fluxo advectivo de massa do componente c na fase γ [kg/m²s];

 J_{γ}^{c} : Tensor de fluxo de massa do componente c devido à difusão-dispersão na fase γ [kg/m²s];

m^c: Fluxo de transferência de massa do componente c [kg/m²s].

Vale ressaltar que o sistema de equações diferenciais descrito nessa seção é considerado fechado, uma vez que assume-se equilíbrio químico e termodinâmico local. Além disso, parte-se da premissa de que: a solubilidade da água e do ar na fase de NAPL é desprezível; a fase aquosa é composta por água, ar e óleo dissolvidos; e a fase gasosa é composta por ar, vapor d' água e vapor de óleo.

O fluxo de massa de um componente c (m^c) é um termo relacionado a transferência de massa entre as fases (fonte-sumidouro). O fluxo advectivo e difusivodispersivo para o componente c na fase γ encontram-se descritos nas Equações (2.32) e (2.33).

$$F_{\gamma}^{w} = -\frac{\omega_{s}^{w}\rho_{\gamma}k_{r\gamma}k}{\mu_{\gamma}} \left(\nabla P_{\gamma} + \rho_{\gamma}g^{*}z_{g}\right) \quad para \, \gamma = l, g$$

$$F_{\gamma}^{a} = -\frac{\omega_{s}^{a}\rho_{\gamma}k_{r\gamma}k}{\mu_{\gamma}} \left(\nabla P_{\gamma} + \rho_{\gamma}g^{*}z_{g}\right) \quad para \, \gamma = l, g \qquad (2.32)$$

$$F_{\gamma}^{o} = -\frac{\omega_{s}^{o}\rho_{\gamma}k_{r\gamma}k}{\mu_{\gamma}} \left(\nabla P_{\gamma} + \rho_{\gamma}g^{*}z_{g}\right) \quad para \, \gamma = l, g, n$$

$$J_{\gamma}^{w} = -\tau_{\gamma}n_{D}\rho_{\gamma}S_{\gamma}\frac{M^{w}}{M_{\gamma}}D_{\gamma}^{w}\nabla X_{\gamma}^{w} \quad para \, \gamma = l, g, n$$

$$J_{\gamma}^{a} = -\tau_{\gamma} n_{D} \rho_{\gamma} S_{\gamma} \frac{M^{a}}{M_{\gamma}} D_{\gamma}^{a} \nabla X_{\gamma}^{a} \quad para \, \gamma = l, g, n$$
(2.33)

$$J_{\gamma}^{o} = -\tau_{\gamma} n_{D} \rho_{\gamma} S_{\gamma} \frac{M^{o}}{M_{\gamma}} D_{\gamma}^{o} \nabla X_{\gamma}^{o} \quad para \gamma = l, g, n$$

Onde:

 P_{γ} : Pressão da fase γ [Pa];.

 $k_{r\gamma}$: Permeabilidade relativa do fluido à fase γ [-];

k: Permeabilidade intrínseca [m²];

 μ_{γ} : Viscosidade absoluta da fase γ [Pa.s];

g*: Aceleração da gravidade [m/s²];

 z_{γ} : vetor de direção gravitacional [-];

 τ_{γ} : Tortuosidade para fase γ [-];

M^c: Peso molecular do componente c [Kg/Kgmol];

 M_{γ} : Peso molecular da fase γ [Kg/Kgmol];

 D_{γ}^{c} : Difusão-dispersão do componente c na fase γ [m²/s];

 X_{γ}^{c} : Fração molar do componente c na fase γ [-].

2.3 EXTRAÇÃO MULTIFÁSICA – MULTI-PHASE EXTRACTION (MPE)

A extração multifásica (MPE) consiste em uma tecnologia de remediação in situ, a qual realiza a extração simultânea dos contaminantes na fase gasosa, dissolvida e livre, localizados na zona vadosa, franja capilar, zona saturada do solo e águas subterrâneas. Apresenta-se como uma modificação da técnica de Extração de Vapor (SVE), sendo comumente aplicada a solos com permeabilidade moderada (US ARMY, 1999).

O sistema MPE funciona mediante a aplicação de vácuo ou pressão negativa em um poço de extração que intercepta a zona vadosa, a franja capilar e a zona saturada, a fim de intensificar a recuperação dos contaminantes líquidos no poço, através do aumento do rebaixamento efetivo. A utilização desta tecnologia também aumenta a remoção de contaminantes voláteis e semi voláteis, pela maximização da extração de líquidos e facilitando a volatilização nos solos em condições prévias de saturação, através do aumento do movimento de gases na zona vadosa. Além disso, o processo de remoção de contaminantes biodegradados aerobiamente será potencializado, devido ao aumento de oxigênio no meio subterrâneo (SUTHERSAN, 1999).

Normalmente, esta tecnologia é aplicada em poços de recuperação, nos quais uma parte da zona de captação estende-se acima do lençol freático, na zona vadosa, permitindo o bombeamento no lençol freático ou abaixo deste. Mediante a aplicação de vácuo, ocorre a extração dos vapores do solo, e recuperação da fase líquida. Em algumas configurações, o vácuo aplicado aumenta o rebaixamento ao redor do poço de extração, porém, sem diminuir expressivamente a altura do lençol freático em regiões mais distantes do poço de extração (USEPA, 1999).

Segundo Suthersan (1999), o princípio fundamental por trás dos sistemas MPE consiste na aplicação de vácuo (pressão negativa) nos poços de captação, permitindo o aumento da diferença de carga hidráulica efetiva e consequentemente, do gradiente hidráulico e taxa de extração. Na Figura 2.8 estão representados alguns esquemas dos diferentes comportamentos do nível freático.



Figura 2.8 - Efeitos da aplicação do vácuo no nível de bombeamento Fonte: Adaptado Suthersan (1999)

Em um sistema de bombeamento sob condições normais (sem aplicação de vácuo), o rebaixamento será igual a diferença entre o nível estático e dinâmico de água no poço de extração (Figura 2.8 (a,b)). Quando esse mesmo sistema de bombeamento é operado com aplicação de vácuo, o rebaixamento efetivo será a diferença entre o nível estático e dinâmico de água acrescido do vácuo aplicado (Figura 2.8 (c,d)).

A tecnologia MPE promove: o aumento da recuperação das águas subterrâneas se comparados aos métodos mais convencionais como *Pump and Treat*, por exemplo (EPA, 1997b); o aumento do raio de influência de poços de extração individuais (SUTHERSAN, 1999); a recuperação da camada superficial contendo produtos em sua forma livre (EPA, 1996); a remediação da zona capilar e "*smear zone*" (EPA, 1997b; EPA, 1996; EPA, 1997c); a remediação de voláteis e contaminantes residuais, localizados acima ou abaixo do lençol freático (EPA, 1996; EPA, 1997c); e a remediação simultânea do solo e da água subterrânea (USEPA, 1999).

2.3.1 CONFIGURAÇÕES OPERACIONAIS

A tecnologia MPE possui três modalidades principais de operação, as quais são nomeadas pelo seu tipo de bombeamento, sendo elas: *Single Pump, Two Pump* e *Bioslurping*.

2.3.1.1 SINGLE PUMP

A configuração *Single Pump* (bombeamento simples) ou *Total phase extraction* consiste na utilização de um único tubo para extração das fases líquida e de vapor. O vácuo, a sucção dos líquidos e vapores ocorre através de uma bomba de vácuo, sendo mais comuns as bombas de anel líquido, *jet pumps* e sopradores (USEPA, 1999).

A remediação tem início com a aplicação de uma pressão negativa gerada pela bomba de vácuo. O tubo pescador capta os contaminantes na forma de vapor e líquido através da zona filtrante do poço. Em superfície, os vapores e líquidos são separados e bombeados para os estágios seguintes, que compreendem seus respectivos tratamentos (Figura 2.9).



Figura 2.9 - Desenho esquemático de um MPE na configuração Single Pump Fonte: Adaptado de US Army (1999).

A grande limitação desta configuração é profundidade. De acordo com USEPA (1999), o vácuo completo é atingido a um valor igual (em módulo) e oposto ao da pressão atmosférica, o qual representa cerca de 10 metros de coluna de água. Já na prática, esse valor se limita a 6 metros. Suthersan (1999) destaca que, em teoria, a água só pode ser

elevada por uma bomba a vácuo até uma altura correspondente à pressão atmosférica. Deste modo, a configuração *Single Pump* é utilizada em remediações mais superficiais.

2.3.1.2 TWO PUMP

Também conhecido por *Dual Phase Extraction*, neste arranjo da tecnologia MPE a fase de vapor e a fase líquida são extraídas em condutos distintos. Uma bomba submersa é utilizada para a recuperação da água subterrânea, enquanto uma bomba a vácuo, conjugada com a anterior, é instalada na entrada do poço de extração, para a recuperação dos vapores. Os tubos de extração independentes, a divisão do poço em dois compartimentos fisicamente isolados, bem como as especificidades desta configuração, podem ser vistas na Figura 2.10.



Figura 2.10 - Desenho esquemático de um MPE na configuração *Dual Pump* Fonte: Adaptado de US Army (1999).

Na Figura 2.10 pode ser observada a bomba submersível responsável pela extração dos líquidos (*NAPL* ou água subterrânea), a qual direciona estes para um sistema de tratamento e disposição final na superfície. Simultaneamente, os gases presentes no solo são extraídos, mediante a aplicação de vácuo na entrada do poço. Os gases recuperados passam por um separador gás-líquido e posteriormente, seguem para o tratamento (US ARMY, 1999).

De acordo com US Army (1999), o arranjo *Two Pump* é, essencialmente, um aprimoramento da técnica SVE, com a recuperação da água subterrânea dentro do poço SVE. Outras configurações *Two Pump* são comuns, tais como o uso de sucção (exercida

por uma bomba diafragma dupla na superfície) para remover os líquidos, ao invés da bomba submersível. Uma bomba de turbina de eixo também pode ser empregada para a extração de líquidos, contanto que o lençol freático seja suficientemente superficial.

Traçando um comparativo com o arranjo de bombeamento simples, o sistema *Two Pump* apresenta uma maior facilidade no balanceamento e operação quando estão envolvidos múltiplos poços, permitindo maior flexibilidade após a seleção de uma pressão negativa ótima para o conjunto de poços. Ademais, as limitações quanto à profundidade podem ser superadas nesta configuração. Como desvantagens, destacam-se os maiores custos envolvidos na instalação, operação e manutenção do sistema, quando comparados ao *Single Pump*. Além disso, a seleção do modelo da bomba para extração dos líquidos deve ser muito criteriosa, uma vez que a seleção indevida pode acarretar na perda de gradiente hidráulico e, com isso, o comprometimento dos resultados esperados (PALMER & NYER, 2001).

2.3.1.3 BIOSLURPING

A modalidade Bioslurping é considerada uma variação do arranjo *Total-phase Extraction*, uma vez que também utiliza um único conduto para a extração das fases líquida e de vapor. A grande diferença dessa configuração, se comparada a anterior, é a maximização da extração da fase livre dos contaminantes. Além disso, o Bioslurping estimula a Bioventilação na zona não-saturada (KITTEL et al. 1994).

Segundo Miller (1996), durante a predominância de extração da fase livre, o sistema deve ser operado de modo que o mínimo de água seja extraído, para não sobrecarregar o separador de fases. Quando a maior parte da fase de *NAPL* for removida, o tubo de aspiração pode ser elevado para que o sistema opere como um SVE ou bioventilação, ou ainda submergido, para aumentar a extração da fase dissolvida na água subterrânea.

O tubo responsável pelo bombeamento é inserido dentro do poço de extração, sendo posicionado estrategicamente. USEPA (1999) sugeriu a colocação do tubo pescador na camada de *NAPL* adjacente à interface gás-*NAPL*, além de ajustes periódicos do tubo, de modo a acompanhar as mudanças no nível d' água e na espessura da camada de *NAPL*. Por outro lado, US Army (1999) recomendou a colocação do tubo na interface *NAPL*-fase aquosa. Souza *et al.* (2016) realizaram simulações visando a obtenção do melhor posicionamento para a ponteira, ou seja, o local onde ocorre a máxima recuperação da fase livre e ao mesmo tempo mínima extração de água. Contrariamente

às recomendações encontradas na literatura, os autores descobriram que a melhor localização para a ponteira é a região compreendida entre as interfaces gás-*NAPL* e *NAPL*-fase aquosa.

Em meados da década de 90, o Centro de Excelência Ambiental da Força Aérea dos Estados Unidos (AFCEE) iniciou um programa chamado *Air Force Bioslurping Iniciative* com o objetivo de avaliar a possibilidade de aplicação da tecnologia em 36 áreas contaminadas. Kittel et al. (1995) apresentou dados comprovando a eficiência da implantação do *Bioslurping* nessas localidades, relatado o aumento da recuperação da fase livre e potencialização da biodegradação. Do mesmo modo, Payton et al. (1997) apresentaram resultados satisfatórios mediante a aplicação do *Bioslurping* com objetivo de remoção de água e maximização da biodegradação, na base conhecida como *Tinker* em Oklahoma.

Na mesma época, surgiram estudos e recomendações a respeito da aplicação do *Bioslurping* da remediação de áreas contaminadas por *NAPLs* (BATELLE, 1995, 1996, 1997, 1998, 2003; MILLER, 1996; HOEPPEL, 1998). Gidarakos et al. (2007) relatou a eficiência da técnica na remoção da fase livre em uma refinaria de petróleo na Grécia, durante 4 anos de implantação do *Bioslurping*.

Paralelamente às pesquisas de implantação do *Bioslurping* em campo, modelos foram desenvolvidos com foco na extração multifásica e recuperação da fase livre (KALUARACHCHI & PARKER, LI *et al.*, 2003; YEN *et al.*, 2003; HUANG *et al.*, 2007). Autores como Cooper et al. (1998), Yen & Chang (2003), Qin *et al.* (2007) e Qin *et al.* (2008), utilizaram modelos otimizados aplicados a MPE, visando a predição, análise, e aperfeiçoamento do processo de remediação.

Esteves (2012) realizou a modelagem teórica dos aspectos hidrodinâmicos da tecnologia de extração multifásica, enquanto Souza (2015), simulou a recuperação de contaminantes *LNAPLs* na configuração Bioslurping utilizando o software STOMP (*Subsurface Transport Over Multiple Phases*).

2.3.2 APLICABILIDADE DA TECNOLOGIA MPE

A tecnologia MPE possui eficiência comprovada no processo de remediação, contanto que sejam asseguradas condições propícias. Segundo Suthersan (1999), para a aplicação da tecnologia MPE em áreas contaminadas por hidrocarbonetos deve-se avaliar previamente as condições hidrogeológicas, bem como as características físico-químicas dos contaminantes. Deste modo, a aplicabilidade da tecnologia MPE é primeiramente

governada pela condutividade hidráulica do solo, ou seja, pelas propriedades do meio e, de maneira secundária, pelas características dos contaminantes.

O parâmetro condutividade hidráulica é considerado o de maior interesse, uma vez que caracteriza a capacidade que um meio tem de transmitir água. Assim, a MPE mostra-se eficaz em solos de granulometria fina, sendo aplicável à formações do tipo areia fina até siltes arenosos, que compreendem uma variação de condutividade hidráulica de 10⁻³ a 10⁻⁵ cm/s (USEPA, 1999).

Geralmente, solos de baixa permeabilidade apresentam zonas capilares espessas, contribuindo para a retenção de fluídos nos poros acima do nível d' água. Nos sistemas MPE, o vácuo aplicado pode superar as forças capilares, removendo os fluidos desta zona. Assim, verifica-se uma maior vantagem da aplicação do MPE para *LNAPL*, já que estes tendem a acumular-se na interface ar-água. Ademais, a transmissividade é outro parâmetro relevante para a aplicabilidade da tecnologia em estudo. Quanto menos expressivo for esse valor (menor que 0,5m³/dia/m), mais favorável será a utilização da MPE (SUTHERSAN, 1999).

A volatilidade e pressão de vapor dos contaminantes também exercem forte influência na aplicabilidade do sistema MPE, uma vez que os mecanismos de remoção de contaminantes baseiam-se na volatilização destes, seguida do transporte advectivo para os poços de extração. Deste modo, compostos voláteis de hidrocarbonetos de petróleo, como benzenos, xilenos, toluenos e etilbenzenos, além de solventes e agentes desengraxantes, como tetracloroetileno e tricloroetileno, são mais facilmente removidos por essa tecnologia (USEPA, 1999). Além disso, vale ressaltar a aplicabilidade do sistema MPE em compostos não voláteis, mediante o aumento do fluxo do ar no meio e consequente aumento da biodegradação.

A Tabela 2.2 apresenta a relação dos parâmetros de aplicabilidade da técnica MPE com seus respectivos intervalos e características.

Intervalos e Características de Aplicação para MPE
Moderada a baixa (K= 10^{-3} a 10^{-5} cm/s)
Baixa
Areias e Argilas
Moderada a baixa (K<10 ⁻⁸ cm ²)
 Sistemas fraturados e de baixa permeabilidade; Camadas de área e argila alternadas; Espessura saturada limitada; Nível d' água raso; Franja capilar espessa; Ocorrência de NAPL
 Condições produzindo altos rebaixamentos; Baixa recuperação de água subterrânea atingida por bombeamento tradicional
Zona vadosa, zona saturada e franja capilar
 VOCs halogenados; VOCs aromáticos e/ou hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH); Fases livres sobrenadantes (<i>LNAPL</i>)
>1 mm Hg a 20°C
H>0,01 a 20°C

Tabela 2.2 - Aplicabilidade da tecnologia MPE

Fonte: Adaptado de USEPA, 1999

2.3.3 VANTAGENS E LIMITAÇÕES DA TECNOLOGIA MPE

Dentre as vantagens desse sistema, destaca-se: a capacidade da técnica MPE funcionar, efetivamente, em meios de baixa a moderada permeabilidade; e a versatilidade do sistema, uma vez que pode ser empregada para remediações de múltiplas fases (vapores, residuais, dissolvidas e não aquosas), enquanto o sistema convencional (*Pump and Treat* e *SVE*) trata somente duas fases. Sendo assim, o MPE remove contaminantes que outrora eram removidos somente por escavação (USEPA, 1999).

No que diz respeito às limitações, pode-se citar: maior custo de instalação do sistema comparado ao sistema convencional; complexidade instrumental necessária para à promoção e manutenção do vácuo; criticidade da etapa de partida para obtenção da estabilidade operacional; e restrição quanto a profundidade máxima de remediação, dependendo da configuração escolhida.

A Tabela 2.3 apresenta um sumário das principais vantagens e limitações da tecnologia MPE.

Tabela 2.3 - Vantagens e desvantagens da tecnologia MPE em relação aos sistemas convencionais

Vantagens	Desvantagens
Efetividade em solos de permeabilidade	Requer bomba a vácuo ou soprador
moderada a baixa.	Requer bonnoù a vaeue ou soprador.
Remoção efetiva de contaminantes em	
áreas de baixa permeabilidade, onde a	Requer técnicas de separação e
única opção diferente para remediação	tratamento de fases diversificadas.
envolveria escavação.	
Remediação efetiva de contaminação em	Requer períodos de partida e períodos de
fase dissolvida, vapor, residual e não	ajustes mais longos do que os verificados
aquosa.	em bombeamentos convencionais.
Aumento do raio de influência da zona de	Custos mais elevados do que os de
cantura de pocos de extração	bombeamentos convencionais.
Aumento total de fluidos recuperados,	
rebaixamento do nível d'água e	Limitações de profundidade para algumas
espalhamento de LNAPL minimizados e	configurações MPF
transmissividade do aquífero	
maximizada.	
Redução no número de poços de extração	
instalados.	
Remediação efetiva da zona da franja	
capilar.	
Remediação mais rápida do que a	
verificada em bombeamentos	
convencionais.	

Fonte: Adaptado de USEPA, 1999.

2.4 MODELOS NUMÉRICOS E A EXTRAÇÃO MUTIFÁSICA

A partir de meados dos anos 80, foram sendo apresentados vários modelos numéricos, baseados no método de diferenças ou elementos finitos, para o transporte de *NAPL* e para o fluxo multifásico.

Baseado no método dos elementos finitos, Kaluarachchi & Parker (1989) desenvolveram um modelo bidimensional para a previsão simultânea do fluxo aquoso e oleoso em um sistema trifásico, assumindo uma pressão gasosa constante. Para tanto, os pesquisadores utilizaram o programa MOFAT-2D, validado por Lenhard et al. (1988), através do qual analisaram a acurácia dos resultados do balanço de massa versus capacidade computacional; a eficiência dos sistemas de interação de Picard e Newton-Raphson na análise do perfil do solo não-homogêneo; e os efeitos das propriedades do fluido no fluxo de *NAPL* em um domínio bidimensional.

No ano seguinte, também utilizando o método dos elementos finitos, foi criado um modelo de simulação do fluxo multifásico para análises de vazamento e espraiamento de hidrocarbonetos em subsuperfície, visando o dimensionamento de sistemas de recuperação da fase livre (KALUARACHCHI, 1990). O código de implantação foi denominado ARMOS (Areal Multiphase Organic Simulator), o qual empregou a integração das equações de fluxo com equilíbrio vertical local e desconsiderou gradientes de pressão para a fase gasosa.

Cooper et al. (1998) apresentaram um modelo de simulação/regressão/otimização (S/R/O) responsável pela predição e análise da extração de LNAPL através de um poço na configuração *Dual-Phase Extraction* (a fase de vapor e a fase líquida são extraídas em condutos distintos). Neste trabalho foram determinadas as variações de tempo ótimas para cada taxa de bombeamento, de modo a minimizar o volume de óleo residual no solo, e promover a maximização da extração da fase livre.

Li et al. (2003) também propuseram uma abordagem do sistema *Dual-Phase Extraction* através do método dos elementos finitos e da integração das equações de fluxo com equilíbrio vertical. O simulador desenvolvido foi aplicado a uma área contaminada por derivados de petróleo no oeste do Canadá, onde havia um sistema MPE sendo aplicado, representando uma ferramenta útil para a avaliação da performance desses sistemas e tomada de decisão quanto à remediação e gestão da área impactada.

No mesmo ano, um estudo visando a otimização da recuperação de *LNAPL* através da tecnologia MPE, na configuração Bioslurping, foi publicado. A modelagem consistiu em uma abordagem de simulação/regressão/otimização (S/R/O), e abrangeu não somente o volume de óleo, água e gás recuperado, como também gerou uma base de dados para soluções de remediação economicamente viáveis e com análise de risco (YEN et al, 2003)

O STOMP (*Subsurface Transport Over Multiple Phases*), desenvolvido pelo *Pacific Northwest National Laboratory* (PNNL), foi criado com o intuito de modelar os diversos sistemas de remediação, produzindo predições numéricas do fluxo térmico, hidrogeológico e do fenômeno de transporte de contaminantes orgânicos voláteis ou não em meio subterrâneo (WHITE & OOSTROM, 2000;2006).

Na Figura 2.11 a seguir pode ser observado alguns simuladores que também se tornaram conhecidos por possuírem funções similares ao STOMP.



Figura 2.11 - Linha do tempo de simuladores

Visando a solução dos problemas relativos ao alto custo e consumo de tempo da tecnologia MPE, Qin et al. (2007) realizaram um estudo integrado para a otimização da técnica através da junção de um sistema de modelagem numérica, regressão multivariada e um modelo de otimização não linear. Posteriormente, Qin et al. (2008) propuseram uma otimização do modelo, servindo de suporte para tomada de decisões no que diz respeito ao sistema MPE na configuração *Dual-Phase*.

Do mesmo modo, objetivando a diminuição dos custos inerentes à recuperação de *LNAPL* e maximização do produto recuperado, Dokou & Karatzas (2010) combinaram o método de elementos finitos de massa e calor com dois algoritmos conhecidos como genético (GA) e de evolução diferencial (DE). Os algoritmos combinados propostos foram testados e comparados através de dados provenientes de uma área contaminada por *LNAPL* localizada nas proximidades de Atenas, na Grécia.

Até então, a maioria dos modelos criados para a simulação da extração multifásica assumiam condições de equilíbrio vertical. Se por um lado esta estratégia garante uma diminuição no tempo das simulações, por outro, traz consigo uma série de limitações, tais como: carência de dados mais claros sobre a modelagem nas proximidades do poço; imprecisões relacionadas à implantação dos poços de operação; modelos restritos à duas dimensões com condições de contorno simples; além da limitação inerente ao modelo por assumir um equilíbrio vertical (SOUZA, 2015).

Quando se considera o equilíbrio vertical para as distribuições de pressão no poço, a variação vertical da saturação da fase oleosa não é contabilizada e o modelo entende que esta possui uma altura constante ao longo de todo domínio. Essa premissa não condiz com a realidade, uma vez que a saturação da fase de óleo varia consideravelmente nas direções x, y e z. Uma alternativa utilizada para a modelagem no fluxo multifásico durante um processo de remediação pela técnica MPE é a implantação dos chamados *well models*, os quais demandam blocos com dimensões bem maiores que o diâmetro do poço. Através do método das diferenças finitas, esses modelos são utilizados para aproximar o fluxo e o transporte dos contaminantes nas proximidades do poço. Assim, os *well models* permitem a realização de simulações em três dimensões, com condições de contorno mais realistas (SOUZA, 2015).

Souza (2015), em parceria com o PNNL, desenvolveu um módulo para o STOMP capaz de simular a extração multifásica na configuração Bioslurping. O módulo foi baseado no conceito de *well models*, oferecendo possibilidades como a inserção de fontes e sumidouros. A autora foi responsável por realizar uma análise de sensibilidade envolvendo parâmetros operacionais do sistema MPE, tais como diâmetro do poço de extração, vácuo aplicado e posicionamento do tubo pescador, além da influência do raio de extração (SOUZA et al, 2016). Diferentemente dos demais, o simulador STOMP calcula as saturações de *NAPL* ao longo das direções x, y e z através das pressões iniciais no poço e das equações envolvendo as relações constitutivas S-P, não considerando condições de equilíbrio.

As técnicas de simulação otimizadas continuam sendo utilizadas como estratégia de definição do melhor método de remediação a ser utilizada. Jiang et al. (2017) utilizaram a simulação de Monte Carlo acoplada à teoria de Copula, considerando a correlação de parâmetros, visando a análise de incerteza e otimização do modelo SEAR (*Surfactant-enhanced aquifer remediation*), o qual representa uma técnica capaz de aumentar, consideravelmente, a remoção de *DNAPL* do meio subterrâneo.

Lari et al. (2017) desenvolveram uma estrutura de simulação da extração multifásica de *LNAPL*, com base no código TMVOC-MP (ZHANG et al., 2007). Dentre as competências do novo modelo, destacam-se a capacidade de aproximação da ordem de magnitude das concentrações de substancias perigosas presentes no gás extraído, a possibilidade de previsão da eficiência do sistema de remediação a longo prazo, permitindo uma melhor determinação dos riscos e período de funcionamento do sistema.

2.4.1 O SIMULADOR STOMP

O STOMP foi desenvolvido pelo Laboratório Nacional do Pacífico Noroeste (*Pacific Northwest National Laboratory - PNNL*), o qual é operado pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos (U. S. Departament of Energy by Battelle Memorial *Institute*), visando a modelagem das diversas técnicas de remediação. O simulador foi criado com o objetivo de gerar previsões numéricas acerca do fluxo e transporte em subsuperfície. Suas aplicações incluem condições não-isotérmicas, meios fraturados, sistemas multifásicos, aprisionamento de fluido não-molhante, congelamento do solo, *NAPLs*, reações químicas de primeira ordem, decaimento radioativo, transporte advectivo-dispersivo de soluto, soluções salinas, dissolução em condição de não equilíbrio, dissolução de surfactante aprimorado e mobilização de orgânicos (STOMP, 2015).

Os resultados quantitativos do STOMP são gerados através da solução das equações diferenciais parciais (EDP's), responsáveis pela descrição do transporte e fluxo de massa e ou/energia em subsuperfície. O simulador utiliza o método das diferenças finitas, sendo a discretização espacial restrita à sistemas de coordenadas ortogonais (cartesiano e cilíndrico), com o eixo vertical alinhado ao sentido negativo do vetor gravitacional. Já para o domínio temporal, faz-se uso da discretização de Euler, resultando em uma metodologia totalmente implícita (SOUZA, 2015).

A dependência das variáveis secundárias em relação às primárias (não conhecidas) faz com que surjam equações não lineares, as quais são representadas, principalmente, pelas funções de permeabilidade relativa – saturação – pressão capilar (k-S-P). Assim, as equações finais do sistema são resolvidas simultaneamente mediante a interação de Newton-Raphson, a qual soluciona as não linearidades (WHITE & OOSTROM, 2000, 2006).

A linguagem de programação utilizada na criação do programa foi FORTRAN 77 e posteriormente, convertida para FORTRAN 90 (SOUZA, 2015), seguindo o *American National Standards Institute* (ANST). O simulador utiliza uma configuração variável do código-fonte, permitindo que a memória e a velocidade de execução sejam adaptadas às especificidades do problema.

De acordo com o objetivo da simulação, o usuário deve eleger o módulo mais apropriado. Por exemplo, o módulo STOMP-W (*water*) deve ser utilizado quando há somente fluxo aquoso no meio poroso; já o STOMP-WO (*water-oil*), quando há um fluxo bifásico de água e óleo. Atualmente, existem onze módulos do STOMP, os quais permitem as diversas aplicações descritas anteriormente. No presente trabalho foi adotado o módulo STOMP-WOA (*water-oil-air*), o qual considera inicialmente condições isotérmicas, fase do *NAPL* como uma única componente, ausência de água salgada, ausência de surfactantes, e equilíbrio termodinâmico local, para a resolução das equações acopladas.

Apesar de sua vasta aplicabilidade, o STOMP ainda não possui uma interface trabalhável como outros programas que modelam o fluxo subterrâneo, sendo executado pelo terminal (Prompt de comando). Além disso, o STOMP não é compatível com o sistema operacional Windows, sendo executado somente no ambiente linux. Para a realização do presente trabalho, foi utilizada uma caixa virtual instalada no sistema operacional Windows.

De posse do arquivo executável do STOMP (stomp.exe), juntamente com o arquivo de entrada (*input file*) e arquivos *perlscripts* (outpuTo.pl, ploto.pl e surfaceTo.pl), é possível executar a simulação inserindo comandos no terminal. O *input file* é dividido em *cards*, os quais contém todas as especificações da simulação, tais como condições iniciais, de contorno, tamanho e espaçamento do malha, tipo de solo e *LNAPL*, propriedades mecânicas do solo, entre outros (vide ANEXO II).

Após a execução, um arquivo texto de saída (*output*) contendo os resultados da simulação é gerado. Como o STOMP não possui essa interface gráfica, os arquivos de saída devem ser convertidos, com o auxílio dos arquivos *perlscripts*, em arquivos trabalháveis em outras plataformas, como o excel, surfer, sigmaplot, tecplot, etc. Uma vez convertido, os arquivos podem ser abertos nesses programas, permitindo a construção de tabelas, gráficos e animações.

2.4.1.1 MÓDULO BIOSLURPING

Depois de escolhido o módulo STOMP-WOA, para a simulação da extração multifásica na configuração *Bioslurping*, é necessário também a inserção de parâmetros específicos no *Source card* (parte do arquivo de entrada no qual são descritos os parâmetros da extração), tais como posicionamento do tubo pescador, comprimento da seção filtrante, diâmetro do poço de extração, vácuo aplicado, *skin fator*, tempo de inicial da extração e taxa de extração máxima para os três fluidos combinados.

A implantação do *Bioslurping* no STOMP diferencia-se dos demais simuladores, uma vez que não utiliza condições de equilíbrio vertical para o cálculo das saturações, e baseia-se no conceito de *well models* (modelos de poço), conhecido como uma extensão multifásica do modelo de Peaceman (1983). Assim, após estabelecido a malha (células hexaédricas) e a atuação do poço, o STOMP sobrepõe essas variáveis, definindo os nós do poço. Esse método leva em conta as condições locais e gradientes na troca de fluidos entre o poço e o aquífero, o que considera a resolução das equações governantes destes de forma acoplada, gerando simulações multidimensionais. Vale ressaltar que a extração ocorrerá somente no nó em que foi posicionado o tubo pescador, que permanece fixo durante toda a extração (WHITE *et al.*, 2013).

A expressão que descreve a remoção de massa através do Bioslurping pode ser observada na Equação (2.34).

$$m^{c} = -WI \sum_{\gamma=l,g,n} \left(\frac{\rho_{\gamma} \omega_{\gamma}^{c} k_{r\gamma}}{\mu_{\gamma}} \left[P_{\gamma}^{tp} - P_{\gamma}^{poço} \right] \right)$$
(2.34)

Onde:

m^c: massa removida do componente c (água, ar e óleo) [Kg];

WI: Índice modificado de poço de Peaceman [m³];

 P_{v}^{tp} : Pressão no tubo pescador na fase γ [Pa];

 $P_{\gamma}^{poço}$: Pressão do poço imposta pelo usuário e convertida em pressão de calibre pelo STOMP [Pa];

 $\rho_{\gamma}:$ densidade da fase γ (aquosa, gasosa e NAPL) [Kg/m³];

 ω_{γ}^{c} : fração em massa do componente c na fase γ [-];

 $k_{r\gamma}$: Permeabilidade relativa do fluido na fase γ [-];

 μ_{v} : viscosidade da fase γ [Pa.s].

O cálculo da pressão no tubo pescador na fase γ é calculado a partir da pressão em um determinado nó da malha, como demonstrado na Equação (2.35).

$$P_{\gamma}^{tp} = P_{\gamma}^{m} + \sum l_{x,y,z} g_{x,y,z} \rho_{\gamma}$$
(2.35)

Onde:

 P_{γ}^{tp} : Pressão no tubo pescador na fase γ [Pa];

 P_{γ}^{m} : Pressão em um determinado nó da malha na fase γ [Pa];

 $l_{x,y,z}$: Distância entre o nó na malha e a localização do tubo pescador nas direções (x, y ou z) [m];

 $g_{x,y,z}$: Aceleração da gravidade $[m/s^2]$;

Vale ressaltar que a massa de óleo extraída considera a soma de seus componentes nas fases aquosa, gasosa e livre (NAPL), a massa de água leva em conta seus componentes na fase aquosa e gasosa, já a massa de gás recuperada está representada pela soma de seus componentes na fase gasosa e aquosa.

A seguir, encontra-se descrito o Índice modificado de poço de Peaceman (WI), (Equação (2.36) e (2.37)), que relaciona as propriedades do solo e alguns parâmetros operacionais do sistema MPE, como raio do poço, comprimento da seção filtrante, entre outros. Esse índice pode ser representado em três dimensões, já que a atuação do poço não se restringe à direção vertical.

$$WI = \sqrt{(WI_x)^2 + (WI_y)^2 + (WI_z)^2}$$
(2.36)

$$WI_{x} = \left[\frac{2\pi\sqrt{k_{y}k_{z}}L_{x}}{ln\left(\frac{r_{0,x}}{r_{w}}\right) + s_{k}}\right]; WI_{y} = \left[\frac{2\pi\sqrt{k_{x}k_{z}}L_{y}}{ln\left(\frac{r_{0,y}}{r_{w}}\right) + s_{k}}\right]; WI_{z} = \left[\frac{2\pi\sqrt{k_{y}k_{x}}L_{z}}{ln\left(\frac{r_{0,z}}{r_{w}}\right) + s_{k}}\right]$$
(2.37)

Onde:

k_x, k_y, k_z: Permeabilidade intrínseca em x, y e em z [m²];
L_x, L_y, L_z: Comprimento do intervalo da seção filtrante em x, y e z [m];
r_w: Raio do poço [m];
s_k: Fator *skin* [-];
r_{0,x}, r_{0,y}, r_{0,z}: Raio do poço equivalente na malha nas direções x, y e z [m].

O valor do fator denominado *skin* indica possíveis modificações hidráulicas nos limites poço-aquífero. Valores de s_k negativos representam aumento da recuperação pelo poço, enquanto negativos, sugerem uma redução na produtividade do poço. No presente

trabalho desconsiderou-se s_k devido à falta de dados relativos a esse parâmetro. A Equação (2.38) descreve o raio do poço equivalente na malha, o qual pode ser

definido como o raio no qual o fluxo de pressão estacionário no aquífero é igual à pressão calculada numericamente na malha contendo o poço (PEACEMAN. 1990).

$$r_{0,x} = 0,28 \left[\frac{\left(\left(\frac{k_y}{k_z}\right)^{1/2} \Delta z^2 + \left(\frac{k_z}{k_y}\right)^{1/2} \Delta y^2 \right) \right]}{\left(\left(\frac{k_y}{k_z}\right)^{1/4} + \left(\frac{k_z}{k_y}\right)^{1/4} \right)} \right];$$

$$r_{0,y} = 0,28 \left[\frac{\left(\left(\frac{k_x}{k_z}\right)^{1/2} \Delta z^2 + \left(\frac{k_z}{k_x}\right)^{1/2} \Delta x^2 \right) \right]}{\left(\left(\frac{k_x}{k_z}\right)^{1/4} + \left(\frac{k_z}{k_x}\right)^{1/4} \right)} \right];$$

$$r_{0,z} = 0,28 \left[\frac{\left(\left(\frac{k_x}{k_y}\right)^{1/2} \Delta y^2 + \left(\frac{k_y}{k_x}\right)^{1/2} \Delta x^2 \right) \right]}{\left(\left(\frac{k_x}{k_y}\right)^{1/4} + \left(\frac{k_y}{k_x}\right)^{1/4} \right)} \right];$$
(2.38)

Onde:

 Δx , Δy , Δz : Dimensão das células do malha nas direções x, y e z [m].

2.4.2 ESTADO DA ARTE DA SIMULAÇÃO DA EXTRAÇÃO MULTIFÁSICA

Na Tabela 2.4 são descritos os principais trabalhos realizados sobre a modelagem da extração multifásica, suas características, objetivos e principais resultados.

Tabena 2.4 - Trabamos realizados acerca da simulação da tecnica IVII E					
Referência	Características	Objetivo (s)	Principais resultados		
COOPER <i>et</i> <i>al.</i> (1998)	 ✓ Modelagem da MPE na configuração <i>Single-pump;</i> ✓ Modelo de simulação /regressão/ otimização (S/R/O); ✓ Consideração de equilíbrio vertical. 	✓ Análise do bombeamento realizado com aumento gradual da taxa de extração e sua influência na recuperação da fase livre.	 O bombeamento sob aumento gradual do vácuo aplicado melhora a recuperação da fase livre, reduzindo o óleo residual. As estratégias de bombeamento passo a passo otimizadas recuperam mais óleo livre e geram menos óleo residual do que a melhor estratégia de bombeamento constante. 		
	✓ Modelagem da	 Proposição de modelo 	 ✓ Os resultados de extração de fluidos e 		
L1 et al. (2003)	MPE na configuração <i>Single-pump;</i>	numérico de	espessura de camada		
		simulação capaz	oleosa no solo se		
		ue allalisal 0	apioximaram ao		

Tabela 2.4 - Trabalhos realizados acerca da simulação da técnica MPE

	 ✓ Utilização do método de elementos finitos; ✓ Consideração de equilíbrio vertical. 	~	comportamento complexo dos sistemas de remediação MPE na configuração <i>Single-pump</i> . Comparação dos resultados do simulados com dados de campo.	 ✓ 	observados em campo, mostrando que o modelo é capaz de simular a MPE na configuração <i>Single- pump</i> ; Valores elevados de vácuo são requeridos para melhorar a performance do sistema; Incertezas relacionadas à porosidade do solo e à condutividade hidráulica tem impacto significante nos resultados da modelagem.
YEN et al. (2003)	 ✓ Modelagem da MPE na configuração <i>Bioslurping;</i> ✓ Modelo de simulação /regressão/ otimização (S/R/O); ✓ Consideração de equilíbrio vertical. 	 ✓ 	Proposição de modelo numérico de simulação capaz de simular a remediação na configuração <i>Bioslurping;</i> Utilização da ferramenta para otimização do volume de óleo, água e gás recuperados;	✓✓	O simulador proposto mostrou-se capaz de simular o <i>Bioslurping</i> ; A minimização da extração de água resulta em diminuição nos custos da remediação; A diminuição da quantidade de água extraída e maximização do óleo e gases recuperados independe da localização do poço.
QIN et al. (2007)	 ✓ Modelagem da tecnologia MPE; ✓ Junção de modelagem numérica, regressão multivariada e um modelo de otimização não linear; 	~	Construção de uma ferramenta capaz de simular a extração multifásica.	~	O modelo pode prever de maneira efetiva as respostas do sistema MPE; Dados de caracterização do local a ser remediado são indispensáveis para que o modelo gere resultados significativos.

	✓ Consideração		
	de equilíbrio		
	vertical.		
DOKOU & KARATZAS (2010)	 ✓ Modelagem da tecnologia MPE; ✓ Combinação do método de elementos finitos de massa e calor com dois algoritmos conhecidos como genético (GA) e de evolução diferencial (DE). ✓ Consideração de equilíbrio 	 ✓ Proposição de ferramenta capaz de simula a técnica MPE. ✓ Comparação dos resultados dos algoritmos GA e DE. 	 ✓ A ferramenta mostrou-se capa de simular a técnica MPE; ✓ As soluções obtidas para os dois algoritmos foram similares.
ESTEVES (2012)	 ✓ Modelagem dos aspectos hidrodinâmicos na tecnologia MPE. 	 ✓ Verificação da capacidade de um pacote computacional comercial (Visual MODFLOW) em descrever a MPE. 	 ✓ O Visual MODFLOW não foi capaz de reproduzir completamente o comportamento do nível d' água no interior do poço de extração; ✓ O ajuste da profundidade do tubo pescador exerce forte influência sobre o rebaixamento do nível d'água no interior do poço de extração, assim como sobre a vazão de extração de vapor.
GABR et al. (2013)	 ✓ Modelagem da tecnologia MPE; ✓ Consideração de equilíbrio vertical 	 ✓ Calibração de modelo com dados obtidos em campo em uma base da força aérea em Ohio, nos Estados Unidos; 	 O aumento da saturação residual de água diminui o volume específico de óleo, reduzindo a eficiência de remoção; Em meio saturado, mais o fluido

	 ✓ Modelagem da MPE na 	 ✓ 	Análise da influência da saturação irredutível de água, LNAPL e gás, na performance do sistema. Realização de análise de sensibilidade de	 ✓ 	molhante (água), aprisiona o fluido não molhante (óleo) nos poros do solo, reduzindo sua mobilidade e consequentemente, sua recuperação. O módulo proposto mostrou-se adequado para
SOUZA (2015)	 configuração Bioslurping; ✓ Simulador STOMP (Subsurface Transport Over Multiple Phases); ✓ Baseia-se no conceito de modelos de poço. ✓ Não utiliza integração com equilíbrio vertical. 	~	parâmetros do sistema MPE e sua relação com a recuperação de líquidos extraídos. Comparação dos resultados das simulações com os obtidos em uma área em processo de remediação.	 ✓ 	descrever a técnica MPE na configuração <i>Bioslurping</i> ; O aumento excessivo do vácuo aplicado não gera ganhos expressivos na recuperação de líquidos. O melhor posicionamento para o tubo pescador encontra-se entre a interface ar- <i>LNAPL</i> e <i>LNAPL</i> -água.
LARI et al. (2017)	 ✓ Modelagem da tecnologia MPE; ✓ Consideração de equilíbrio vertical 	~	Adaptação de ferramenta existente para modelagem da técnica MPE.	✓	A adaptação da ferramenta mostrou- se adequada para descrever a técnica MPE; A nova ferramenta auxilia na definição do tempo de funcionamento do sistema e de riscos a longo prazo causados por materiais perigosos.

De modo geral, observa-se que todos os trabalhos possuem como objetivo final a melhoria da eficiência e custo-benefício do processo de extração multifásica, através da geração de resultados consistentes, capazes de auxiliar a implantação da técnica em campo.

Dentre os trabalhos citados, o de Souza (2015) destaca-se por considerar a variação da saturação das fases ao longo de z, y, z e utilizar o modelo de poço, resultando

em simulações tridimensionais. Além disso, a autora analisou parâmetros como vácuo aplicado, posicionamento do tubo pescador e raio de influência, considerados críticos para o bom funcionamento da técnica, gerando resultados norteadores para a aplicação do *Bioslurping* em campo.

O presente trabalho pretende continuar a pesquisa realizada por Souza (2015), porém, utilizando parâmetros reais de um solo brasileiro e realizando análises de sensibilidade de parâmetros extras como diâmetro do poço e comprimento da seção filtrante. Assim, serão gerados mais resultados baseados em simulações numéricas, capazes de auxiliar a implantação da técnica em campo.

3 METODOLOGIA

3.1 PLANEJAMENTO GERAL

O principal objetivo do trabalho é a análise de sensibilidade de variáveis operacionais do processo de extração multifásica na configuração *Bioslurping* por meio de simulações numéricas com o programa STOMP, desenvolvido originalmente no *PNNL*. Para realizar as simulações foi utilizado o módulo complementar desenvolvido em parceria com o *PNNL* na tese de Souza (2015) para representar especificamente este processo.

Algumas variáveis já haviam sido analisadas por Souza (2015) utilizando parâmetros dos solos e do contaminante obtidos da literatura. No presente trabalho estas análises foram refeitas utilizando parâmetros medidos diretamente em laboratório de um solo natural e também de combustíveis em uso no Brasil, além de acrescentar a análise da influência do comprimento da zona filtrante e o diâmetro do poço de extração.

Desse modo, o plano metodológico foi dividido em duas etapas: (i) a experimental, que consistiu na caracterização e determinação das propriedades de interesse do solo natural utilizado (condutividade hidráulica saturada e curva de retenção de água para uma dada massa específica aparente seca) e dos combustíveis (densidade, viscosidade, tensão superficial e tensão interfacial); e (ii) a numérica, representada pela modelagem no STOMP, seguida de análise de sensibilidade e processamento de dados.

3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Os experimentos com o solo foram realizados no Laboratório de Geotecnia do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Civil da COPPE/UFRJ, no Laboratório de Rotina de Fertilidade do Solo da Universidade Federal de Viçosa (UFV) e no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), e os experimentos com o *LNAPL* foram realizados no Laboratório de Química do Programa de Engenharia Química Coppe/UFRJ.

3.2.1 COLETA E PREPARO DO SOLO

O solo utilizado no presente trabalho provém da Região Metropolitana do Rio de Janeiro, mais especificamente do município de Magé, da jazida de empréstimo da Magé Mineração localizada na Rodovia Rio Teresópolis km 119. A coleta ocorreu no horizonte C do perfil, de onde uma amostra deformada foi gerada. Na Figura 3.1 pode ser observado o local de coleta do solo em estudo.



Figura 3.1 - Vista frontal do local de coleta do solo na pedreira Magé Mineração

O preparo do solo iniciou-se com sua secagem ao ar, procedimento que durou uma semana. Em seguida, o material foi destorroado e passado em uma peneira com abertura de 10 mm, a fim de remover pedregulhos presentes na amostra. Por fim, o solo foi quarteado e encaminhado para o setor de caracterização. O objetivo era produzir um solo arenoso homogeneizado e sem descontinuidade granulométrica para o estudo.

3.2.2 CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

Foram realizadas caracterizações de natureza física, físico-química e mineralógica. Na Tabela 3.1 estão listadas as análises realizadas, bem como o método utilizado, conforme descrito em manual de métodos, normas e o laboratório.

Caracterização	Análise	Método	Laboratório
Física	Granulometria por sedimentação e peneiramento	NBR – 7181 (1984)	Geotecnia
	Densidade real dos grãos	NBR – 6508 (1984)	Geotecnia
	Condutividade hidráulica saturada	NBR – 14545 (2000)	Geotecnia
Físico-Química	CTC	EMBRAPA (2011)	UFV
Mineralógica	Difratometria de raios X	-	CETEM

Tabela 3.1 – Análises, respectivos métodos utilizados na caracterização do solo e laboratórios de realização das análises

As análises físicas, bem como o preparo do solo, foram realizadas no setor de caracterização dos solos, no Laboratório de Geotecnia da COPPE/UFRJ. Os ensaios de granulometria e densidade real dos grãos foram realizados de acordo com os

procedimentos descritos na ABNT. A condutividade hidráulica saturada foi determinada a carga variável, devido à textura mais fina observada no resultado da caracterização.

A análise correspondente à Capacidade de Troca Catiônica (CTC) foi realizada no Laboratório de Rotina de Fertilidade do Solo da Universidade Federal de Viçosa (UFV), no setor de análise ambiental, conforme o Manual de Métodos de Análises de Solo (EMBRAPA, 2011).

No laboratório do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), realizou-se a análise mineralógica por difratometria de raios X no equipamento *Bruker - D4 Endeavor* com tubo de cobalto, através do método da lâmina orientada. O ensaio produziu dados qualitativos, os quais foram comparados com padrões do banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) no *software Bruker Diffrac*^{Plu}, e posteriormente, processados no *software Origin*.

3.2.3 ENSAIOS HIDRÁULICOS

Os cálculos necessários aos procedimentos de compactação partiram do valor de densidade real dos grãos (2,747 g/cm³) obtido na etapa de caracterização granulométrica do solo. Foram realizados testes de compactação considerando os valores de porosidade de 0,4 e 0,5, porém, observou-se uma tendência de expansão de 10% do material compactado a uma porosidade de 0,4 quando saturado, já a uma porosidade de 0,5, a expansão foi considerada desprezível.

Deste modo, adotou-se a porosidade de 0,5, resultando em um índice de vazios de 1 e uma densidade específica aparente seca (ρ_d) de 1,374 g/cm³. O teor de umidade considerado bom para a compactação do material em estudo também foi definido mediante a realização de algumas compactações teste. Observou-se boas condições de compactação quando adotados teores de umidade de 18,2% (correspondente a aproximadamente 50% de saturação do solo). Essas condições foram mantidas para todos os experimentos hidráulicos (resultados descritos em ANEXO I).

O método de compactação utilizado foi o de compactação estática, com auxílio de colarinho, êmbolo e prensa. Os valores de massa de solo seco, massa de água e massa total utilizados na compactação estavam acrescidos de 10%, considerando as eventuais perdas no processo de compactação.

3.2.3.1 CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA

Os corpos de prova destinados ao ensaio de condutividade hidráulica à carga variável foram compactados com n = 0.5 e densidade específica aparente seca (ρ_d) de

1,374 g/cm3. O cilindro utilizado possuía 73mm de diâmetro interno e 70mm de altura, resultando em um volume de 292,98 cm³. Após compactadas, as amostras foram saturadas durante 24 h por imersão, então, o experimento foi realizado conforme NBR – 14545 (2000).

3.2.3.2 CURVA DE RETENÇÃO DE ÁGUA NO SOLO

Para a construção da curva de retenção do solo em estudo foram utilizados dois equipamentos: o Hyprop, com variação de pressões de 4 a 1000 cmH₂O e o Extrator de Richards, com pressões variando de 1000 a 15000 cmH₂O. A curva de retenção é essencial para a obtenção de parâmetros hidráulicos do solo, o quais são indispensáveis na modelagem.

Para o ensaio realizado no extrator, empregou-se um anel de 50 mm de diâmetro interno e 20 mm de altura, resultando em um volume de 39,27 cm³. Já no ensaio com o Hyprop, fez-se o uso de um cilindro de 80 mm de diâmetro interno e 50 mm de altura preenchida por solo, ou seja, um volume de 251,33 cm³.

Após compactação das amostras, estas foram saturadas com água. O procedimento de saturação consistiu na colocação das amostras em um recipiente com água (destilada para o extrator e deaerada para o Hyprop) até 2 cm de distância da borda superior das amostras. A saturação foi observada visualmente após 2 ou 3 dias, aproximadamente.

• HYPROP

Esse equipamento funciona segundo o método de evaporação simplificada, no qual, durante a drenagem do solo devido à evaporação, as mudanças de peso e potencial matricial na amostra são computadas, a fim de derivar as funções hidráulicas do solo (COELHO, 2016).

Inicialmente, dois tensiômetros são posicionados a 1,25 e 3,75 cm acima do fundo da amostra a qual é acoplada a uma base onde se encontram os transdutores de pressão e em seguida colocada em cima da balança. Tanto a balança como os transdutores são conectados ao computador. Assim, durante todo o ensaio (10 dias para o solo em estudo) a sucção matricial e o peso foram monitorados, sendo a coleta de dados automática, realizada a cada minuto na primeira hora e posteriormente, de 10 em 10 minutos. Na Figura 3.2 o sistema de medição de evaporação do Hyprop pode ser observado.



Figura 3.2 - Representação esquemática do HYPROP Fonte: Schindler *et al.* (2010)

Foram realizados dois ensaios, cada um com 10 dias de duração a temperatura média de 24°C.

• EXTRATOR DE RICHARDS

Também chamado de câmara ou panela de pressão de Richards, este equipamento consiste em uma câmara fechada com uma placa porosa em seu interior, na qual as amostras são colocadas. Através de um compressor acoplado à câmara, pressões crescentes são aplicadas e a água presente nas amostras é expulsa por um duto com saída para o ambiente exterior. A cada aumento de pressão, deve-se esperar pela estabilização das amostras, ou seja, quando não estiver saindo mais água pelo duto, e então, efetuar a leitura dos pesos das amostras em uma balança. Na Figura 3.3 está representado o equipamento utilizado.



Figura 3.3 - Extrator de Richards Fonte: Tecnal (2017)

O ensaio teve duração total de dois meses a uma temperatura média de 24°C, sendo realizado com 3 amostras e as pressões de 20, 300, 700, 1000, 3000, 5000, 10000 e 15000 cmH₂O, com um intervalo médio de 7 dias entre uma pressão e outra, para a estabilização das amostras.

• AJUSTE DA CURVA DE RETENÇÃO

Esta etapa consistiu na obtenção dos parâmetros de van Genuchten (1980) através do ajuste dos resultados dos ensaios realizados no Extrator de Richards e Hyprop.

O programa utilizado foi o RETC *version 6.02* (van Genuchten *et al.*, 2009) com o modelo de curva de retenção de Van Genuchten e de função de condutividade hidráulica não saturada de Mualem. Como a condutividade hidráulica saturada foi determinada em laboratório, esse valor foi fixado e os demais (S_{res} , S_{sat} , α , n) ajustados pelo programa. Vale ressaltar que, para a estimativa inicial dos parâmetros, foram empregados os resultados obtidos no programa HYPROP-FIT.

Dois ajustes foram feitos: ajuste 1 (dados do primeiro ensaio no Hyprop + dados do extrator) e ajuste 2 (dados do segundo ensaio Hyprop + dados do extrator). Analisouse os valores de R^2 e os limites de confiança de 95% e, então, elegeu-se o melhor ajuste para utilizar na modelagem.

3.2.4 CARACTERIZAÇÃO DO LNAPL

Inicialmente, pretendia-se trabalhar com a gasolina comum, visto que representa um combustível de ampla utilização no Brasil. Entretanto, foram encontradas dificuldades em alguns dos experimentos de caracterização do *LNAPL*, devido à sua alta taxa de volatilização (0,16 g/hora a 30 °C). Deste modo, optou-se por utilizar o diesel S10 (taxa de volatilização de 0,02 g/hora a 30 °C), também amplamente comercializado para veículos automotivos e apresenta uma taxa de volatilização cerca de 12 vezes menor do que a da gasolina comum (ANDRÉ, 2016).

O óleo diesel é um combustível líquido derivado de petróleo composto, majoritariamente, por hidrocarbonetos com cadeias de 8 a 16 carbonos e, em menor proporção, por nitrogênio, enxofre e oxigênio (ANP, 2017). Dentre suas principais características destacam-se: baixa inflamabilidade; baixa volatilidade, se comparado a demais combustíveis; limpidez; ausência de material em suspensão; odor forte e característico.

O diesel S10 foi caracterizado fisicamente, segundo análises de densidade e viscosidade realizadas no Laboratório de Química do Programa de Engenharia Química - COPPE/UFRJ. Os procedimentos utilizados nos ensaios de densidade e viscosidade foram realizados no Viscosímetro *Stabinger*TM - Anton Paar, segundo as normas ASTM D7042.

Os *NAPLs* são constituídos por uma mistura de compostos líquido-oleosos, os quais tem propriedades individuais diferentes entre si. Assim, a densidade do conjunto do *NAPL* depende da composição (fração molar dos constituintes) e da condição ambiente e sua previsão requer informação adicional e conhecimento dos componentes puros, fugindo ao escopo deste estudo. Deste modo, adotou-se uma densidade constante para a fase oleosa, medida em laboratório, e a densidade igual à da água para a fase aquosa, considerando a baixa solubilidade do contaminante em água (WHITE & OOSTROM, 2000).

De acordo com US Army (1999), a variação de temperatura observada em sistemas MPE (7 – 22°C) não é suficiente para causar variações significativas na viscosidade dos fluidos de interesse. Do mesmo modo, as pressões utilizadas em sistemas MPE, de acordo com USEPA (1997), (60 – 88 kPa para vácuo elevado e 10 - 40 kPa para baixos valores de vácuo) não possuem magnitude suficiente para variar, de modo expressivo, a viscosidade. Assim, no presente trabalho assumiu-se uma viscosidade constante durante o processo de remediação.

Os demais dados do óleo diesel indispensáveis à modelagem, como temperatura de congelamento, temperatura normal de ebulição, temperatura crítica, pressão crítica, fator de compressão crítico e constante de Henry para solubilidade aquosa, foram

retirados da literatura, uma vez que não foi possível a realização dessas análises em laboratório.

3.2.4.1 ENSAIOS DE TENSÃO INTERFACIAL/SUPERFICIAL

Embora o fluido utilizado no presente estudo tenha sido o diesel S10, foram realizadas análises de tensão para quatro fluidos: Gasolina sem álcool e etanol (disponibilizados pela Ipiranga Produtos de Petróleo) e gasolina comum e diesel S10 (comprados em postos revendedores de combustíveis da Petrobrás). A finalidade é ter a medida destes parâmetros para os combustíveis usuais no país, possibilitando sua variação em simulações numéricas futuras e investigação da influência do tipo de combustível ao menos teoricamente, já que experimentalmente não foi possível neste estudo.

Os valores de tensão interfacial e superficial foram determinados pelo método da placa (Wilhelmy plate) no Tensiômetro K100 - KRUSS no Laboratório de Química do Programa de Engenharia Química - COPPE/UFRJ. O método consiste na mensuração da força atuante em uma placa vertical, quando esta toca a superfície ou interface dos fluidos. Assim, o equipamento relaciona o ângulo de contato, o comprimento submerso da placa e a força atuante, para obter a tensão interfacial. Na Figura 3.4 essa metodologia pode ser elucidada.



Fonte: Kruss (2017)

Optou-se pela realização do ensaio em temperatura ambiente (temperatura variou entre 23 e 24 °C), já que a proposta era fazer com que a modelagem se aproximasse ao máximo de uma contaminação real. Os ensaios de tensão superficial duraram 1 hora cada e os de interfacial, 4 horas cada.

Não foram obtidos valores de tensão interfacial entre: gasolina comum/pura – água, uma vez que sua alta volatilização não permitiu a realização do ensaio de tensão interfacial que dura 4 horas; e entre o etanol – agua, já que o etanol é miscível em água, não existindo tensão interfacial neste caso.

3.3 METODOLOGIA NUMÉRICA

Esta etapa consistiu na realização de diversas simulações, denominadas Análises de Sensibilidade (AS), no software STOMP (módulo WOA), mediante a variação de alguns parâmetros relacionados à extração multifásica e posterior análise da influência no processo.

Para tanto, utilizou-se como base o trabalho desenvolvido por Souza (2015), estudo de caso documentado em US ARMY (1999) e dados do solo e *LNAPL* em estudo, obtidos em laboratório.

Durante a análise de sensibilidade (AS), foram avaliados quatro parâmetros e suas consequências no processo de extração multifásica, a saber:

- Vácuo aplicado;
- Posicionamento do tubo pescador;
- Diâmetro do poço de extração;
- Comprimento da seção filtrante;

3.3.1 CONDIÇÕES COMPUTACIONAIS UTILIZADAS NA AS

A seguir, serão apresentadas as condições gerais das simulações realizadas.

3.3.1.1 DOMÍNIO

As simulações foram realizadas em um domínio bidimensional (2-D) com sistema de coordenadas cilíndricas. Assumiu-se um modelo conceitual onde já ocorreu a contaminação em um meio uniforme e homogêneo, sua distribuição é conhecida e não há aumento de *LNAPL* durante a modelagem, ou seja, a fonte de contaminação já foi contida.

A malha utilizada possuía 10 m de raio (r – direção horizontal) e 9 m altura (z – direção vertical), com espaçamentos de 10 cm ao longo de todo eixo horizontal e vertical. Somente para as simulações envolvendo o posicionamento do tubo pescador a malha foi modificada, trabalhou-se com 200 m de raio (r – direção horizontal), para analisar o raio
de influência, com espaçamentos crescentes e 9 m altura (z - direção vertical), com espaçamentos de 10 em 10cm.

3.3.1.2 CONDIÇÕES OPERACIONAIS E NUMÉRICAS

Adotou-se o tempo total de 100 dias para todas as simulações. Seguindo recomendações de White & Oostrom (2006) apud Souza (2015), utilizou-se o valor de 1,25 para o fator de aceleração de incremento de tempo, 12 para o número máximo de interações *Newton-Raphson* e 10⁻⁶ como critério de convergência. Ademais, objetivando o alcance de um denominador comum entre acurácia e rapidez na execução do programa, adotou-se o incremento de tempo inicial de 0,001s, incremento máximo de 1 dia e um valor de 100000 incrementos no máximo.

3.3.1.3 PROPRIEDADES DO MEIO E DO LNAPL

As propriedades do solo areno-siltoso e do diesel utilizadas nas AS encontram-se descritas nas Tabela 3.2 e Tabela 3.3. Os parâmetros que não foram obtidos em laboratório foram retirados da literatura e estão referenciados nas respectivas tabelas.

Tabela 3.2 - Propriedades do meio utilizadas na AS				
Parâmetros	Valores			
Densidade real dos grãos (Kg/m ³)	2747			
Porosidade total (-)	0,49			
Porosidade difusiva (-)	0,49			
Função de tortuosidade	MILLINGTON & QUIRK (1959)			
Condutividade hidráulica saturada (cm/s)	8,5x10 ⁻⁵			
Função de permeabilidade relativa	$\mathbf{MUALEM}(1076)$			
(aquosa, gasosa e oleosa)	MOALEM (1970)			
Parâmetro α de van Genuchten (1/m)	0,0131			
Parâmetro n de van Genuchten (-)	1,491			
Saturação residual (-)	0,080			

Tabela 3.3 - Propriedades do LNAPL utilizadas na AS				
Parâmetros	Valores			
Fator de escala Ar-NAPL (-)	2,57			
Fator de escala NAPL-água (-)	7,20			
Tensão superficial Ar-água (mN/m)	72			
Tensão superficial Ar-NAPL (mN/m)	28			
Tensão interfacial NAPL-água (mN/m)	10			
Viscosidade dinâmica (Pa.s)	0,00345			
Densidade (kg/m ³)	830			
Peso molecular (g/mol)	210 ⁽¹⁾			
Temperatura de congelamento (°C)	-30 ⁽²⁾			
Temperatura normal de ebulição (°C)	139,10 ⁽¹⁾			
Temperatura crítica (°C)	296,3 ⁽³⁾			
Pressão crítica (bar)	24,6 ⁽³⁾			
Fator de compressão crítico (-)	0,2758 ⁽⁴⁾			
Constante de Henry para solubilidade aquosa	$4,3x10^{6(5)}$			
(Pa)				

⁽¹⁾Kaipper (2003) ⁽²⁾ Martinez (2018) ⁽³⁾ Rahim et. al. (2012) ⁽⁴⁾ STOMP (2000) ⁽⁵⁾ Custance et al (1993)

3.3.1.4 CONDIÇÕES INICIAIS

Na Figura 3.5 pode ser observado o domínio, a espessura de cada camada, a distribuição inicial do *LNAPL*, bem como o poço de extração hipotético adotado no presente estudo.



Figura 3.5 - Representação gráfica do domínio, com o poço de extração hipotético e a fase livre de *LNAPL*

Vale ressaltar que, apesar de o aquífero possuir 15 metros de zona saturada, como utilizado por SOUZA (2015), as simulações foram realizadas com 3 metros de zona saturada, uma vez que o poço de extração atinge somente 3 metros dessa região. Assim, evita-se o gasto de recursos computacionais e simulações excessivamente demoradas.

No "*card*" de condições iniciais do STOMP, foram definidas as pressões iniciais do gás, do *NAPL* e da fase aquosa. O STOMP calcula as saturações através desses dados de pressões e das funções de saturação-pressão capilar.

As pressões iniciais são calculadas com referências aos nós, mais especificamente a partir do meio de cada nó de referência. Foram definidos 90 nós na direção vertical e 36 nós na direção horizontal (para simulações do tubo pescador) e100 nós para as demais simulações (vácuo aplicado, diâmetro do poço e comprimento da seção filtrante). Inicialmente, considerou-se que não havia gradiente na direção horizontal, somente na vertical. Assim, assumindo condições hidrostáticas a princípio, foi possível realizar o cálculo das pressões nas fases de *LNAPL*, gasosa e aquosa ao longo da direção vertical no poço.

A pressão gasosa foi calculada no primeiro nó do domínio na direção z (parte mais inferior do poço), segundo a Equação (3.1) a seguir.

$$P_{\gamma} = P_{atm} + \Sigma(Grad \times e)$$
(3.1)

Onde:

P_γ: Pressão gasosa, aquosa ou do NAPL no nó analisado
P_{atm}: Pressão atmosférica (101325 Pa)
Grad_{fluido}: Densidade do fluido x Aceleração da gravidade
e_{fluido}: espessura de gás no poço (m)

Considerou-se um valor de 1,2 kg/m³ para a densidade do gás e 9,81m/s² para a aceleração da gravidade, totalizando um gradiente de 11,77 Pa/m para o gás. Substituindo os valores na Equação (2.37) temos:

$$P_{g} = 101325 + (11,77 \times (9 - 0,05)) = 101430,34 Pa$$

Vale ressaltar que o cálculo da espessura de gás no poço ocorre com relação ao sistema de nós e por definição, calcula-se a partir do meio do nó onde é observada a existência do fluido até a borda do primeiro nó onde não se observa mais o fluido.

A pressão do *NAPL* foi calculada na interface água-*NAPL* (nó 31), utilizando a densidade de 830 Kg/m³, o que resultou em um gradiente de 8142,3 Pa/m. Assim, a pressão no *NAPL* foi calculada:

$$P_{NAPL} = 101325 + (11,77 \times 4,5) + (8142,3 \times (1,5 - 0,05)) = 113184,3$$
 Pa

Por fim, a pressão aquosa foi determinada no nó 1, considerando a densidade da água 998,2 Kg/m³, como pode ser observado a seguir.

$$P_l = 101325 + (11,77 \times 4,5) + (8142,3 \times 1,5) + (9792,3 \times (3 - 0,05))$$
$$= 142478,71 \text{ Pa}$$

3.3.1.5 CONDIÇÕES DE CONTORNO

Considerou-se um poço de extração hipotético localizado em uma área com vários outros poços de extração do sistema MPE. A representação do poço hipotético pode ser observada na Figura 3.6.



Figura 3.6 - Representação das condições de contorno das simulações

O sistema de coordenadas cilíndricas utilizado pode ser referenciado segundo quatro direções: topo (superfície coincidente com a parte superior do poço); fundo (superfície coincidente com a parte mais inferior do poço); interior (plano paralelo ao eixo z e que passa pelo centro do poço de extração); e exterior (plano paralelo ao eixo z e que passa pelo encontro entre os raios de influência de dois poços consecutivos.

A áreas onde são instalados poços de extração podem ser pavimentadas ou não. Em postos de combustíveis, por exemplo, a superfície é comumente impermeável, não havendo contribuição aquosa, gasosa ou de *NAPL* para o meio subterrâneo. Já em áreas não pavimentadas, há a contribuição aquosa, gasosa e de *NAPL* na subsuperfície através da superfície impermeável. Assim, visando a representação de uma área com superfície impermeabilizada, considerou-se a condição de fluxo zero no topo do domínio para as três fases (aquosa, gasosa e *NAPL*). O mesmo foi estabelecido para o fundo.

No plano denominado interior está localizado o centro do poço de extração (r = 0) e por isso, também foi considerado fluxo zero para as três fases. Supondo que a área de influência de um poço é delimitada pela área de influência de outro poço (Figura 3.7), ou seja, não há intersecções, pode-se dizer que não há acréscimo de *LNAPL* na área de influência do poço de extração durante a simulação, considerando fluxo zero para essa fase no exterior. Somente na simulação referente ao tubo pescador, considerou-se condições iniciais para o *NAPL*, permitindo a entrada da fase livre de outros raios de influência, ou seja, um acréscimo de *NAPL* durante a simulação. Essa modificação ocorreu para que pudesse ser analisado o raio de influência do poço de extração. As fases aquosa e gasosa permaneceram sob condições iniciais com relação ao plano exterior em todas as simulações, representando a recarga do aquífero.



Figura 3.7 - Esquema de poços e suas respectivas áreas de influência

Vale ressaltar que a simulação ocorreu levando em conta apenas um quarto do raio do poço (90°), uma vez que as regiões do poço são idênticas e simulá-las em seu total demandaria mais tempo e esforço computacional. Então, após as simulações, os valores foram multiplicados por quatro.

Na Tabela 3.4 estão descritas as condições de contorno adotadas para todas as simulações (exceto para as simulações referentes ao tubo pescador onde a fase oleosa possuía condições iniciais no exterior).

rubblu 5.1 Condições de contorno dubludus hus sinduqões						
Local Fase aquosa		Fase gasosa	Fase oleosa			
Торо	Fluxo zero	Fluxo zero	Fluxo zero			
Fundo	Fluxo zero	Fluxo zero	Fluxo zero			
Exterior	Condições iniciais	Condições iniciais	Fluxo zero*			
Interior	Fluxo zero	Fluxo zero	Fluxo zero			

Tabela 3.4 - Condições de contorno adotadas nas simulações

* Na simulação referente ao tubo pescador foram utilizadas condições iniciais

3.3.1.6 CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO

As condições de extração iniciais, utilizadas na primeira simulação, foram baseadas em resultados obtidos por SOUZA (2015), parâmetros considerados por US ARMY (1999) e condições usualmente utilizadas em campo, no caso de aplicação da técnica MPE.

O primeiro parâmetro analisado foi o vácuo aplicado (VA), onde foi possível obter o melhor VA para a situação em estudo, no que diz respeito à potencialização da extração da fase oleosa. De posse deste valor de VA, foi analisado o posicionamento do tubo pescador (TP), elegendo o melhor posicionamento para o mesmo. Na análise seguinte, referente ao diâmetro do poço de extração (DP), foram utilizados os valores determinados nas duas primeiras simulações (VA e TP) e o melhor valor de DP foi encontrado para o presente estudo. Por fim, foi observada a influência do comprimento da seção filtrante (SF) na massa/volume de contaminante extraído, utilizando os demais resultados obtidos anteriormente.

Em síntese, a primeira análise (VA) ocorreu com a utilização de parâmetros iniciais recomendados na literatura e usuais em campo, e à medida que a simulação de um novo parâmetro era realizada, um resultado era obtido e utilizado na simulação seguinte. A última análise (SF), por exemplo, foi realizada sem parâmetros de literatura, somente com dados obtidos na análise de sensibilidade realizada no presente trabalho.

Na Tabela 3.5 encontram-se resumidas as condições de extração adotadas para cada parâmetro analisado.

Simulação	Abreviação	Elevação do tubo pescador (m)	Diâmetro do poço ('')	Comprimento da zona filtrante (m)	Vácuo aplicado (KPa)	Características	
	VA1				0,000		
	VA2				1,333	Domínio com	
	VA3				2,666	extensão de 10m;	
	VA4				6,000	$\Delta r = 0,10m;$	
Vácuo aplicado	VA5	4,05	4	5	11,325	Condições de	
$(\mathbf{v}\mathbf{A})$	VA6				12,400	Fase oleosa (fluxo	
	VA7				24,930	zero) e demais fases	
	VA8				49,860	(condições iniciais).	
	VA9				66,260		
	TP1	3,05		5		Domínio com extensão de 200m; Δr = variável;	
	TP2	3,30					
Posicionamento	TP3	3,55					
do tubo pescador	TP4	3,80	4		19,998*	Condições de	
(TP)	TP5	4,05				contorno externas: condições iniciais para todas as fases	
	TP6	4,30					
	TP7	4,55				para todas as fases.	
Diâmetro do	DP1		2		19,998	Domínio com extensão de 10m; $\Delta r = 0.10m$.	
poço de extração	DP2	3,55*		5		Condições de contorno externas:	
(DP)	DP3		6			Fase oleosa (fluxo zero) e demais fases (condições iniciais).	
	SF1			3m		Domínio com	
Comminueto	SF2			4m		extensão de 10m;	
da seção	SF3		- *	5m		$\Delta r = 0,10m;$ Condições de	
filtrante	SF4	3,55	4*	6m	19,998	contorno externas:	
(SF)	SF5			7m		Fase oleosa (fluxo	
	SF6			11m		zero) e demais fases (condições iniciais).	

Tabela 3.5 - Condições de extração para cada parâmetro analisado

* Valor obtido após a simulação anterior

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão apresentados os resultados obtidos no presente trabalho, os quais encontram-se organizados em: Resultados experimentais e das simulações realizadas no STOMP.

4.1 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

4.1.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

Na Figura 4.1 apresenta-se as curvas granulométricas do solo em estudo para ensaios realizados com e sem a adição de defloculante.



Com Deflection to Com Deflection

Figura 4.1 - Curva granulométrica obtida com e sem a utilização de defloculante

Na Tabela 4.1 são apresentadas a massa específica dos sólidos (ρ_s) e a distribuição granulométrica conforme escala da ABNT, com e sem defloculante.

defloculante							
	Granulometria [%]						0
Tipo de ensaio	Aroila	Silte		Areia		Pedregulho	p_s [g/cm ³]
	Aigila Silic	Fina	Média	Grossa			
Com defloculante	5	30	28	24	13	0	2 75
Sem defloculante	0	26	37	24	13	0	2,75

Tabela 4.1 - Resultados das análises granulométricas com e sem a utilização de

Pode-se observar claramente que há um comportamento de formação de agregados nas partículas mais finas (silte e argila) sem a presença de defloculante. A

densidade dos grãos (2,75 g/cm³) é apenas ligeiramente mais alta do que o padrão (2,65 g/cm³).

De acordo com a análise mineralógica do ensaio de Difratometria de Raios-X (DRX), o solo tem predominância de quartzo, caulinita, muscovita (mica), microclina (feldspato K) e diópsido (silicato de Ca/Mg do grupo dos piroxênios) (Figura 4.2). Ou seja, além do quartzo claramente dominante, o restante dos minerais é constituído de alumino silicatos. A caulinita é um argilomineral de carga variável que pode contribuir para a tendência de formação de agregados, e o pH ligeiramente ácido do solo em água (5,73) (Tabela 4.2) também é consistente com esse comportamento.



Figura 4.2 - Difratograma de raios-X do solo em estudo

A presença de minerais do grupo das micas (muscovita) foi também observada visualmente, uma vez que estes minerais fazem com que o solo apresente uma aparência brilhante. Ademais, detectou-se características expansivas no material (cerca de 10 %) durante a saturação dos corpos de prova com porosidade de 0,4 para os ensaios de determinação das propriedades hidráulicas, o que pode ser atribuído a presença do grupo das micas (MENDONÇA, 2000)

O solo pode ser classificado granulometricamente como uma areia siltosa, com coeficiente de uniformidade (C_u) de 6,2 e coeficiente de curvatura (C_c) de 0,6 para a curva construída sem o defloculante, o que representa um material medianamente uniforme e bem graduado.

Como observado por Souza et al. (2015), a realização de ensaios de granulometria sem a adição de defloculante é interessante na etapa de investigação para remediação, uma vez que este ensaio representa a real disposição das partículas do solo na natureza. Dessa forma, como o solo se apresenta mais grosseiro, a condutividade hidráulica é maior do que seria esperado para o teor de finos mostrado no ensaio com defloculante. Deste modo, para as análises realizadas neste trabalho, foram considerados os resultados do ensaio granulométrico sem utilização de defloculante.

Os parâmetros físico-químicos de interesse, bem como a capacidade de troca catiônica (CTC), encontram-se descritos na Tabela 4.2.

I	1
Parâmetro*	Valor
pH em água	5,73
P (mg.dm ⁻³)	206,8
K (mg.dm ⁻³)	35
Ca ²⁺ (cmol _c .dm ⁻³)	6,53
Mg ²⁺ (cmol _c .dm ⁻³)	2,15
Al ³⁺ (cmol _c .dm ⁻³)	0,20
H+Al (cmol _c .dm ⁻³)	1,1
SB (cmol _c .dm ⁻³)	8,77
CTC (cmol _c .dm ⁻³)	8,97
T (cmol _c .dm ⁻³)	9,87
V (%)	88,9
m (%)	2,2

Tabela 4.2 - Parâmetros químicos analisados para o solo em estudo

* P – fósforo; K – potássio;; Ca²⁺ - íon cálcio; Mg²⁺ -magnésio; Al³⁺ - alumínio; H+Al – Extrator acetato de cálcio; SB - soma de bases trocáveis; t - capacidade catiônica efetiva; T – capacidade de troca catiônica a pH 7,0; V – índice de saturação por bases; m - índice de saturação por alumínio.

Como a análise foi realizada em um laboratório de fertilidade de solos, os parâmetros analisados foram mais voltados a esse foco de interesse. Assim, não foram analisadas as frações de Na⁺ e de K⁺ trocáveis, apenas o K total em massa junto com o P. Como o presente trabalho envolve compostos orgânicos e não troca de íons, só nos interessa o pH natural e o parâmetro de CTC como indicativo da atividade físico-química do solo. Neste caso o solo apresentou CTC da ordem de 9 cmol_c.dm³, que é um valor relativamente baixo, coerente com a composição mineralógica. Sendo um solo oriundo do Horizonte C do perfil, a presença de mica e de diópsido é consistente, e não deve ser esperada presença significativa de matéria orgânica. Embora a análise tenha indicado presença de fósforo.

4.1.2 PROPRIEDADES HIDRÁULICAS

Conforme procedimentos descritos no Capítulo 3, foram realizados ensaios de condutividade hidráulica saturada a carga variável e de curva de retenção usando o Hyprop e o extrator de Richards.

Os parâmetros físicos dos corpos de prova compactados foram recalculados ao final de cada ensaio e podem ser observados na Tabela 4.3 a seguir.

	Ensaios realizados					
Características/ Parâmetros	Curva de retenção (Extrator de Richards)	Curva de retenção (Hyprop)	Condutividade hidráulica			
Porosidade [-]	0,49	0,51	0,52			
Índice de vazios [-]	0,98	1,04	1,06			
Massa específica aparente seca (ρd) [g/cm ³]	1,37	1,35	1,32			
Teor de umidade da compactação ω [%]	18,30	18,2	19,3			

Tabela 4.3 - Parâmetros físicos dos corpos de prova

Nota-se que os valores dos parâmetros físicos recalculados após os ensaios são próximos aos adotados para a compactação, mostrando que os corpos de prova representaram bem o que foi proposto na metodologia.

Os resultados do três ensaios de permeabilidade a carga variável realizados estão descritos na Tabela 4.4. Para as simulações, adotou-se o valor médio (Ks = $8,5 \times 10^{-5}$ cm/s).

Tabela 4.4 - Resultados dos ensaios de condutividade hidráulica saturada K_s (cm/s)

Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Média
6,35x10 ⁻⁵	7,33x10 ⁻⁵	1,18x10 ⁻⁴	8,5 x10 ⁻⁵

As Figura 4.3 e Figura 4.4 apresentam os dados de curva de retenção obtidos nos ensaios com o extrator de Richards (pontos em azul) e Hyprop (pontos em vermelho), bem como o ajuste realizado no programa RETC.



Figura 4.3 - Curva de retenção 1 gerada no RETC



Figura 4.4 - Curva de retenção 2 gerada no RETC

Através de uma breve análise visual, é possível observar que ambos os casos apresentaram um bom ajuste às curvas, o que pode ser ratificado pelos baixos valores de SSQ (soma dos quadrados das diferenças entre a concentração observada e a concentração ajustada pelo modelo) e R^2 (índice de regressão entre a concentração observada e a calculada pelo modelo de ajuste que varia de 0 a 1) próximos de 1.

Os pontos obtidos pelo extrator de Richards em altas pressões apresentaram um melhor ajuste se comparados aos de baixa pressão, constatando que este método para a geração da curva de retenção do solo não tem boa capacidade para detectar a variação de água no solo em baixas pressões. Em ensaios realizados no extrator de Richards, é preciso que a água do solo esteja em equilíbrio hidrostático, o que, por muitas vezes, não ocorre a baixas pressões (COELHO, 2016).

Os resultados obtidos no programa RETC após o ajuste das curvas estão descritos na Tabela 4.5.

rabela 4.5 - Resultados do ajuste das edivas de retenção no RETC							
	Ssat	Sres	α	п	SSQ	\mathbf{R}^2	
CR 1	0,4880	0,0797	0,0131	1,4906	0,0188	0,9874	
CR 2	0,5000	0,0600	0,0185	1,3897	0,0276	0,9819	

Tabela 4.5 - Resultados do ajuste das curvas de retenção no RETC

Como os dados da curva CR1 apresentaram um melhor ajuste, foram adotados os parâmetros de van Genuchten (S_{sat} - teor de saturação máxima de 0,49; S_{res} - teor de saturação residual igual a 0,08; α - 0,0131 e *n* - 1,49) desta primeira análise nas simulações. Mesmo considerando que o solo apresentou tendência à agregação, as curvas de retenção não mostraram um comportamento de dupla porosidade, tendo sido feito o ajuste pelo modelo unimodal.

4.2 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO LNAPL

Os resultados das análises de viscosidade, densidade, tensão interfacial e superficial para diesel S10 realizados a uma temperatura média de 23,5 °C podem ser observado na Tabela 4.6 a seguir.

	o diesel							
Fluido	Viscosidade cinemática [mm²/s]	Viscosidade Dinâmica [Pa.s]	Densidade [Kg/m ³]	Tensão superficial (σFluido-ar) [mN/m]	Tensão interfacial (σFluido-água) [mN/m]			

830

0.00345

Diesel

4.18

Tabela 4.6 – Resultados densidade, viscosidade, tensões superficiais e interfaciais para

10.00

28.00

A viscosidade cinemática do diesel mostrou-se um pouco maior do que os valores encontrados na literatura: 3,35 mm²/s (API, 1993) e 2,88 mm²s (CENPES/Petrobrás, 2000 apud Kaipper, 2003) a 40°C, o que pode ser atribuído à diferença de temperatura utilizada nos ensaios. A densidade do diesel aproximou-se bastante dos valores relatados em trabalhos anteriores: 837,6 Kg/m³ (CENPES/Petrobrás, 2000 apud Kaipper) e 830 Kg/m³ (SOUSA & MACHADO, 2011) a uma temperatura média de 22 °C.

Quanto a tensão superficial e interfacial do diesel, valores de 26,9 mN/m e 22,3 mN/m foram observados por (SOUSA & MACHADO, 2011) em ensaios realizados a 25 °C. Já Mercen & Cohen (1990) relataram valores de 25 mN/m e 50 mN/m para tensão superficial e interfacial, respectivamente, a 20 °C. O valor de tensão superficial obtido no presente trabalho para o diesel é próximo do encontrado por Sousa & Machado, e um pouco mais elevado se comparado ao relatado por Mercen & Cohen. Isso pode ser explicado pelas diferentes temperaturas as quais os ensaios foram submetidos e por possíveis diferenças do diesel S10 brasileiro e o diesel automotivo estudado por Mercen & Cohen. Os valores de tensão interfacial encontrados na literatura e no presente trabalho diferiram, apontando para a necessidade de realização de novos experimentos acerca da tensão interfacial diesel-água.

Para os demais fluidos, calculou-se somente as tensões superficiais (Tabela 4.7), já que não foi possível realizar o experimento de tensão interfacial com gasolina-água, devido a sua alta taxa de volatilização e para etanol (o experimento de tensão interfacial não se aplica, uma vez que este é miscível em água).

Parâmetro	Gasolina Comum	Gasolina sem álcool	Etanol
Tensão superficial (σFluido-ar) [mN/m]	22,50	23,00	22,70

Tabela 4.7 - Resultados das análises de tensão interfacial para a gasolina comum, sem álcool e etanol

A tensão superficial da gasolina comum e sem álcool obtida neste estudo apresentou valores próximos aos encontrado por Mercen & Cohen (1990) para a gasolina automotiva a 20°C °C (25 mN/m). Vale ressaltar, que os valores de tensão interfacial para combustíveis disponíveis na literatura ainda são poucos, impossibilitando mais comparações.

Através dos valores de tensão interfacial e superficial obtidos para o óleo diesel, a Equação (2.3) e o valor da tensão superficial da água (72,00 mN/m), foram calculados os fatores de escala ar-óleo ($\beta_{ao} = 2,57$) e água-óleo ($\beta_{wo} = 7,20$).

Os resultados de viscosidade dinâmica, densidade, tensão superficial e fatores de escala para o diesel S10 foram utilizados como parâmetros de entrada de *LNAPL* no STOMP. Os demais parâmetros do diesel necessários para a modelagem foram retirados da literatura (estão descritos no Capítulo 3).

4.3 RESULTADOS DA MODELAGEM NO STOMP

A seguir serão apresentados os resultados obtidos na análise de sensibilidade realizada no STOMP conforme condições especificadas na seção 3.3, com os parâmetros: Vácuo aplicado, posicionamento do tubo pescador, diâmetro do poço e seção filtrante. Todos os arquivos de entrada utilizados encontram-se em ANEXO II.

4.3.1 VÁCUO APLICADO

A Tabela 4.8 apresenta os resultados da extração em termos de volume (m³), bem como a taxa de extração total, após a simulação de 100 dias de *Bioslurping* para as nove diferentes pressões de vácuo testadas. Os valores de vácuo utilizados neste trabalho foram previamente adotados em simulações reportadas por US Army (1999), Souza (2015), além de representarem valores extremos e aqueles comumente observados em campo onde a extração multifásica é realizada a partir de múltiplos poços de extração.

Testes	Vácuo Aplicado (kPa)	Volume de água extraído	Volume de óleo extraído	Volume de ar extraído	Volume de líquido extraído	Volume total extraído	Taxa de extração total
		(m ³)	(m ³)	(m ³)	(m ³)	(m ³)	(m ³ /dia)
VA1	0,000	0,998	0,013	0,005	1,011	1,016	0,0102
VA2	1,333	1,692	0,021	0,010	1,713	1,722	0,0172
VA3	2,666	2,386	0,029	0,015	2,415	2,430	0,0243
VA4	6,000	4,129	0,046	0,029	4,174	4,204	0,0420
VA5	11,325	6,910	0,069	0,051	6,980	7,031	0,0703
VA6	12,400	7,464	0,074	0,056	7,538	7,594	0,0759
VA7	24,930	14,005	0,119	0,122	14,124	14,246	0,1425
VA8	49,860	26,367	0,189	0,257	26,556	26,813	0,2681
VA9	66,260	34,423	0,229	0,358	34,652	35,010	0,3501

Tabela 4.8 - Resumo dos volumes extraídos e taxa de extração total

Constata-se que o parâmetro analisado (pressão de vácuo) exerce grande influência nos volumes extraídos e consequentemente nas taxas de extração, as quais exprimem a razão entre o volume extraído e o tempo total em que o sistema de remediação foi simulado (100 dias). De modo geral, observa-se o aumento dos volumes extraídos à medida que o vácuo aplicado aumenta.

Na Figura 4.5 está representada a variação das taxas de extração (m³/dia) com o vácuo aplicado (kPa). A taxa de extração total é a soma da taxa de extração dos três fluidos (água, óleo, ar) presentes no solo.



Figura 4.5 - Variação da taxa de extração com o vácuo aplicado

Apesar da ocorrência de incremento na extração com o aumento do vácuo aplicado, esta tende a se estabilizar, evidenciando que elevados valores de vácuo não implicam, necessariamente, em grandes ganhos na remoção dos fluidos. O ar pode ser uma exceção, já que, para a análise realizada, este apresenta uma tendência menor de estabilização. Entretanto, é visível a diminuição da inclinação das curvas acima à medida que os valores de vácuo se elevam.

Após analisar sistemas MPE em campo sob pressões de vácuo variando de, aproximadamente, 10 kPa a 30 kPa, Ruas (2017) também constatou que o aumento do vácuo aplicado não reflete necessariamente no aumento da vazão aquosa. O autor indicou alguns fatores que poderiam ser responsáveis por esses resultados, tais como: perdas de carga no sistema, precipitações e principalmente, heterogeneidades do solo.

Ao mesmo tempo que o vácuo utilizado durante a aplicação do *Bioslurping* deve ser capaz de superar as forças capilares presentes no solo ao redor do poço, permitindo a sucção do óleo através do poço, este também não deve ser muito alto, uma vez que pode provocar a quebra da conexão entre os poros preenchidos por *NAPL*, resultando em zonas de aprisionamento de difícil remediação (BARKER et al., 1997; US ARMY, 1999; SOUZA, 2015). Vale ressaltar também, que altos valores de vácuo resultam em elevados custos e sistemas mais elaborados de tratamento de efluentes, considerando a ocorrência do fenômeno de emulsão dos fluidos.

Contrariamente ao esperado, o teste VA1, o qual possuía vácuo aplicado de 0 kPa apresentou volume extraído de água, óleo e ar diferentes de zero. Isso ocorre, pois, o poço está sob pressão atmosférica (0 kPa) e os fluidos no solo estão sob uma pressão mais alta. Assim, esses fluidos fluem de um local de maior pressão para outro de menor pressão, atingindo o tubo pescador, onde ocorre a extração.

Através da análise da Figura 4.5 e da Tabela 4.8, foi possível determinar a melhor condição de vácuo aplicado para este estudo, que está relacionado ao maior custobenefício do sistema visto o objetivo principal da técnica de *Bioslurping*, que é a maximização da extração de óleo. Ademais do descrito acima, percebe-se que a partir de 20kPa não há tantos ganhos na recuperação do óleo, o que justifica a escolha de valores de vácuos até esse limiar. Assim, para as análises das seções seguintes, o vácuo utilizado nas simulações será de 20kPa.

É importante destacar que na prática, antes da determinação final do vácuo a ser aplicado em um sistema de remediação em campo, é primordial a realização de testes pilotos, incluindo monitoramento e observação das variantes do sistema, bem como características inerentes da área.

Na Figura 4.6 são apresentados os resultados da variação da saturação aquosa /total inicial (0 dias, ou seja, antes do início da aplicação da extração multifásica) e final (100 dias, ou seja, no fim da aplicação da extração multifásica) em relação à profundidade (eixo z), quando r = 2,05m, para todos os nove vácuos testados.





Figura 4.6 - Variação da saturação aquosa e líquida total (inicial e final) em r = 2,05m para os diversos vácuos aplicados

A saturação líquida total (SLT) representa a soma da saturação oleosa e aquosa. Assim, a diferença entre a saturação líquida total e a saturação aquosa (SA), corresponde à saturação de óleo (SO) no meio. Na Figura 4.6 a diferença no eixo vertical entre SLT e SA em 0 e 100 dias, expressa a espessura da ocorrência de óleo (ou seja, espessura no solo na qual existem a presença de óleo) inicial e final, respectivamente, para cada vácuo aplicado. Verifica-se a diminuição da espessura de ocorrência de óleo no solo conforme ocorre o aumento do vácuo aplicado. Este resultado representa as condições observadas em campo durante a aplicação do *Bioslurping*.

O valor de 1,5 m de óleo no poço (H₀) foi adotado, conforme descrito no Capítulo 3 deste trabalho, resultando em uma espessura vertical de ocorrência de óleo inicial no solo de 1,80 m (D₀). Após 100 dias de aplicação da técnica MPE, a simulação VA9 apresentou a maior redução da fase livre (1,50 m). Os valores resultantes das simulações para a espessura vertical de ocorrência de óleo (D₀), bem como a redução desta camada após 100 dias, para todas as nove pressões de vácuo analisadas, encontram-se descritos na Tabela 4.9 a seguir.

	Vácuo Aplicado	Espessura de	Espessura de	Redução da	
Testes	(lzDo)	óleo inicial – t =	óleo final –	camada de	
	(KI d)	0 dias (m)	t = 100 dias (m)	óleo (m)	
VA1	0,000		1,10	0,70	
VA2	1,333		1,10	0,70	
VA3	2,666		1,00	0,80	
VA4	6,000		1,00	0,80	
VA5	11,325	1,80	1,00	0,80	
VA6	12,400		0,90	0,90	
VA7	24,930		0,70	1,10	
VA8	49,860		0,50	1,30	
VA9	66,260		0,30	1,50	

Tabela 4.9 - Espessuras de *NAPL* inicial e final no solo para r = 2,05m

4.3.2 TUBO PESCADOR

Nesta análise, observou-se o comportamento do modelo em relação à remoção de óleo, quando adotados sete posicionamentos diferentes para o tubo pescador, localizados na camada de *LNAPL* (TP2, TP3, TP4, TP5 e TP6), ou sobre os limites entre camadas *LNAPL*-água (TP1) e gás-*LNAPL* (TP7) e. Na Tabela 4.10 encontram-se os resultados de massa de água, óleo e ar extraídos após 100 dias de aplicação da extração multifásica, para cada teste.

Elevação do tubo pescador (m)	Massa de água extraída	Massa de óleo extraído	Massa de ar extraído	
	(Kg)	(Kg)	(Kg)	
3,05	15904,84	86,46	0,04	
3,30	14665,08	89,75	0,05	
3,55	13405,76	92.95	0,08	
3,80	12153,08	89,59	0,09	
4,05	9377,24	70,66	0,13	
4,30	9377,24	70,66	0,13	
4,55	7680,00	51,26	0,16	
	Elevação do tubo pescador (m) 3,05 3,30 3,55 3,80 4,05 4,30 4,55	Elevação do tubo pescador (m) Massa de água extraída 3,05 15904,84 3,30 14665,08 3,55 13405,76 3,80 12153,08 4,05 9377,24 4,30 9377,24 4,55 7680,00	Elevação do tubo pescador (m) Massa de água extraída Massa de óleo extraído (Massa de água extraída Massa de óleo extraído (m) (Kg) (Kg) 3,05 15904,84 86,46 3,30 14665,08 89,75 3,55 13405,76 92.95 3,80 12153,08 89,59 4,05 9377,24 70,66 4,30 9377,24 70,66 4,55 7680,00 51,26	

Tabela 4.10 - Massa extraída de fluido para as diferentes elevações do tubo pescador com vácuo aplicado de 20kPa

Os resultados apontam uma maior extração de óleo no teste TP3 (elevação de 3,55 m), seguido de TP2 (3,30 m) e TP4 (3,80 m), respectivamente. Todos os três testes possuem a ponteira posicionada dentro da camada de *LNAPL* no poço, e pode-se atribuir esses resultados à proximidade desta a zona de saturação máxima do *LNAPL* no solo, considerando que foi utilizado o modelo de Van Genuchten nesse estudo. O teste TP1, com ponteira localizada na interface água-*LNAPL* também apresentou alto desempenho na extração de óleo, porém, a extração de água também foi maximizada, o que pode levar a maiores custos com o tratamento da fase líquida dissolvida extraída.

De modo geral, a extração de água aumenta à medida que o tubo pescador é posicionado nas proximidades ou no interior da zona aquosa e analogamente, a massa de ar extraída aumenta quando a ponteira está localizada nas imediações ou dentro da fase gasosa. Assim, como o *Bioslurping* tem como objetivo principal a maximização da recuperação de óleo, o posicionamento da ponteira do tubo pescador na camada oleosa

dentro do poço (entre as interfaces água-*LNAPL* e ar-*LNAPL*) é o mais indicado (SOUZA, 2015).

Na Figura 4.7 são apresentados os resultados da variação da saturação aquosa /total inicial e final em relação à profundidade (eixo z), quando r = 1,84 m, para todos os sete posicionamentos avaliados. O Valor de r utilizado na plotagem dos gráficos de saturação das análises TP diferem-se das análises VA (r = 2,05m), pois os domínios horizontais estabelecidos para cada simulação são distintos. A escolha do valor de r é feita estrategicamente, para que seja observada a região onde a ocorrência de óleo no solo sofreu grande influência do parâmetro analisado.





Figura 4.7 - Variação da saturação aquosa e líquida total (inicial e final) em r = 1,84m para os sete posicionamentos da ponteira analisados

Novamente, pela diferença entre a SLT e a AS no eixo vertical, é possível obter a espessura de ocorrência da fase livre no solo. Assim, observa-se a redução da espessura vertical de ocorrência de *LNAPL* para todos os sete testes. Entretanto, os testes TP6 e TP7 demonstraram as menores diminuições, o que pode ser explicado pelo posicionamento da ponteira muito próximo ou no interior da zona gasosa. Na Tabela 4.11 estão descritos os valores de espessura inicial e final da camada de *NAPL* e sua respectiva redução em cada um dos testes.

Testes	Elevação do tubo	Espessura NAPL inicial –	Espessura NAPL final –	Redução da			
	pescador (m)	t = 0 dias (m)	t = 100 dias (m)	NAPL (m)			
TP1	3,05		0,50	1,30			
TP 2	3,30		0,60	1,20			
TP 3	3,55		0,50	1,30			
TP 4	3,80	1,80	0,50	1,30			
TP 5	4,05		0,60	1,20			
TP 6	4,30		0,70	1,10			
TP 7	4,55		0,80	1,00			

Tabela 4.11 - Espessuras de NAPL inicial e final no solo para r = 1,84m

Os testes que apresentaram uma maior redução na camada de *LNAPL* foram TP1, TP3 e TP4, seguidos de TP2 e TP5. Considerando o desempenho na extração de óleo e a redução da espessura de *NAPL* no solo, indica-se a colocação da ponteira na camada oleosa no poço de extração, uma vez que os resultados apontam para uma maior eficiência do sistema, quando implementado desta maneira. Assim, adotou-se o posicionamento TP3 (3,55 m) nas simulações envolvendo diâmetro do poço e seção filtrante, que serão apresentados posteriormente nesse capítulo. Entretanto, vale ressaltar que na prática, a ponteira do tubo pescador deveria ser posicionada de modo a

acompanhar as variações na ocorrência de óleo do solo, a qual muda no decorrer do processo de extração. Esse ajuste periódico também deve ser realizado de acordo com o objetivo da remediação (uma hora consiste na extração de óleo, outra hora na maximização da remoção de voláteis na zona não saturada, entre outros).

A seguir é apresentada a variação da saturação oleosa no domínio em 0 dias e em 100 dias para todos os sete testes. O poço está localizado em x = 0m e a linha preta tracejada delimita o alcance horizontal da pluma no final do processo de remediação.







Figura 4.8 - Saturação da fase livre inicial e final para os diferentes testes

Observa-se que, em todas as análises realizadas, houve a diminuição radial da pluma de contaminação, fazendo com que nas proximidades do poço de extração a saturação do NAPL fosse inferior a 0,00001. O teste que apresentou a menor redução radial da pluma (0,75 metros) foi o TP7, no qual a ponteira está posicionada na interface *LNAPL*-ar. Os testes TP1, TP2, TP3 e TP4 apresentaram uma redução de aproximadamente 1,5 metros na direção radial, sendo os melhores resultados obtidos, se considerada somente a diminuição da pluma. Porém, ao analisar a saturação, nota-se que os testes TP2 e TP3 apresentam menores saturações no contorno da pluma próximo ao poço. Também é possível perceber a mudança no formato da pluma nas proximidades e da extração, devido aos diferentes posicionamentos do tubo pescador.

4.3.3 DIÂMETRO DO POÇO E SEÇÃO FILTRANTE

Os parâmetros diâmetro do poço e seção filtrante foram agrupados no presente subitem, uma vez que apresentaram resultados semelhantes.

Na Figura 4.9 e a Tabela 4.12 são apresentados os resultados das análises com variação de diâmetro, tanto das saturações, quanto dos volumes extraídos de cada fluido.



Figura 4.9 - Variação da saturação aquosa e líquida total (inicial e final) em r = 2,05m para os três diâmetros analisados

Tabela 4.12 - Volumes extraídos de cada fluido e taxa total de extração para cada diâmetro analisado

Testes	Diâmetro do poço ('')	Volume de água extraído	Volume de óleo extraído	Volume de ar extraído	Volume de líquido extraído	Volume total extraído	Taxa de extração total
		(m ³)	(m ³)	(m ³)	(m ³)	(m ³)	(m ³ /dia)
D1	2	14,126	0,115	0,060	14,241	14,300	0,143
D2	4	14,126	0,115	0,060	14,241	14,300	0,143
D3	6	14,126	0,115	0,060	14,241	14,300	0,143

A redução na espessura da camada de *NAPL* mostrou-se semelhante para os três diâmetros analisados, sendo esta de 1,0 metro. Do mesmo modo, não foram observadas

variações nos volumes de fluidos extraídos com a modificação dos diâmetros. A invariabilidade dos volumes e taxas de fluidos removidos nas simulações utilizando-se diferentes diâmetros dos poços de extração pode estar relacionada a alguns aspectos importantes: (1) O volume de óleo a ser removido nas três análises é o mesmo, ou seja, o volume de fluidos (ar, água e óleo) no domínio é o mesmo nas 3 simulações; e (2) a pressão de vácuo no poço de extração também foi a mesma nas 3 simulações. É importante lembrar que, na prática, a pressão de vácuo é aplicada no tubo pescador inserido no poço de extração e o módulo *Bioslurping* do STOMP não permite a variação do diâmetro do tubo pescador.

Assim, para a simulação seguinte (seção filtrante), optou-se por adotar o diâmetro mais utilizado em campos de extração multifásica, o de 4''. A seguir, são apresentados os resultados dos testes com variação da seção filtrante (Figura 4.10 e Tabela 4.13).



Figura 4.10 - Variação da saturação aquosa e líquida total (inicial e final) em r = 2,05m para as três seções filtrantes analisados

Testes	Comp. Seção Filtrante (m)	Volume de água	Volume de óleo extraído	Volume de ar	Volume de líquido	Volume total	Taxa de extração
		(m ³)	(m ³)	(m ³)	extraído (m ³)	(m ³)	(m ³ /dia)
SF1	3,000	14,127	0,115	0,058	14,241	14,299	0,142
SF3	5,000	14,127	0,115	0,060	14,241	14,301	0,142
SF5	7,000	14,128	0,115	0,058	14,242	14,300	0,142

Tabela 4.13 - Volumes extraídos de cada fluido e taxa total de extração para cada seção filtrante analisada

Novamente, nota-se uma redução de 1,0 metro na espessura da camada de *NAPL* ao final de 100 dias e valores de extração bem próximos para as três seções filtrantes analisadas. O efeito de aumentar a seção filtrante é semelhante ao aumento de diâmetro, já que o fluxo ocorre na seção longitudinal do poço, ou seja, ou seja os fluidos entram no poço por meio da sua seção longitudinal. O aumento desses parâmetros, nada mais é que o aumento da área da superfície onde o fluxo de fluidos do solo para o poço ocorre. Assim, todos os valores de seção filtrante e diâmetros testados apresentaram resultados próximos.

Ademais, um fator importante relacionado à escolha de seções filtrantes, é a possibilidade de ocorrência de contaminação cruzada. Seções filtrantes longas, que se estendem por aquíferos distintos, podem promover contaminação cruzada de aquíferos; e num único aquífero, podem levar contaminações para porções do solo em diferentes elevações, a depender do tipo do contaminante e variações do nível d'água (NBR 13895, 1997).

5 CONCLUSÕES

O presente estudo permitiu avaliar a influência de alguns parâmetros operacionais da técnica MPE na configuração *Bioslurping*, através de simulações no STOMP e utilizando dados de entrada de um solo e combustível brasileiro.

Diante dos resultados obtidos experimentalmente e na análise se sensibilidade realizada no STOMP, pode-se concluir, principalmente:

- ✓ O solo utilizado é proveniente do horizonte C da pedreira Magé mineração, constituindo um material areno-siltoso. Em sua constituição notou-se a predominância de quartzo e minerais alumino silicatos, dentre os quais estava presente o grupo das micas, responsável pelas características expansivas observadas no material. A baixa capacidade de troca catiônica corroborou com os resultados obtidos na análise mineralógica, não sendo esperada a presença significativa de matéria orgânica;
- Os parâmetros físicos recalculados após os experimentos mostraram boa representatividade dos corpos de prova em relação ao que foi proposto na metodologia de compactação;
- ✓ Os dados obtidos nos ensaios com o Hyprop e extrator de Richards apresentaram bons ajustes às curvas de retenção no programa RETC, embora o extrator não tenha apresentado uma boa capacidade para detectar a variação de água no solo em baixas pressões. As curvas de retenção não mostraram um comportamento de dupla porosidade, tendo sido feito o ajuste pelo modelo unimodal;
- ✓ Os valores de viscosidade, densidade e tensão superficial determinados para o diesel S10 aproximaram-se dos valores da literatura. Entretanto, o mesmo não foi observado para a tensão interfacial;
- ✓ O aumento excessivo do vácuo aplicado no processo de remediação por MPE na configuração *Bioslurping* não gera grandes ganhos na quantidade de líquidos (água e óleo) extraídos. Para as condições de simulação deste estudo, foi possível observar um vácuo aplicado máximo, a partir do qual não há mais um aumento considerável da extração de líquidos, sendo este de 20kPa;
- Quanto maior o vácuo aplicado, maior a redução da espessura da camada oleosa, porém, o mesmo não ocorre com o volume de líquidos extraídos;
- ✓ O posicionamento do tubo pescador exerce grande influência tanto na quantidade extraída de cada fluido, quanto na redução da espessura da camada de *LNAPL*. Os

resultados que conciliaram a potencialização da extração de óleo e a diminuição expressiva da espessura da camada oleosa foram aqueles em que o tubo pescador foi posicionado entre a interface ar-*LNAPL* e *LNAPL*- água;

 Os resultados encontrados tanto para o volume extraído quanto para a redução da ocorrência de óleo no solo mostram que o módulo *Bioslurping* é limitado à variação do diâmetro do poço e comprimento da seção filtrante.

6 RECOMENDAÇÕES

Considerando os resultados e as dificuldades encontradas na realização deste trabalho, são apresentadas recomendações para futuras pesquisas:

- Realizar em laboratório todos os experimentos referentes à caracterização do diesel S10, de modo a obter todos os dados do *LNAPL* que são requeridos pelo STOMP, de maneira experimental;
- Buscar novas técnicas para a realização de ensaios de tensão interfacial para todos os combustíveis brasileiros, mesmo os mais voláteis;
- Monitorar um caso real de remediação por MPE na configuração *Bioslurping* a longo prazo e comparar os resultados de campo com os obtidos nas simulações com o STOMP.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRIOLA, L. M.; PINDER, G. F. A multiphase approach to the modelling of porous media contamination by organic compounds: 1. Equation Development. **Water Resources Research**, v. 21, pp. 11-18. 1985(a).

ABRIOLA, L. M.; PINDER, G. F. A multiphase approach to the modelling of porous media contamination by organic compounds: 2. Numerical simulation. **Water Resources Research**, v. 21, pp. 19-26. 1985(b).

ANDRÉ, T. D. S. Taxa de evaporação de combustíveis em função da temperatura: Análise termoeconômica aplicada a postos de serviços do RN. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. 2016. Dosponível em:

https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/22400/1/ThiagoDaSilvaAndre_D ISSERT.pdf>. Acessado em 12 Novembro de 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D7042.** Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity). 2004.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Óleo Diesel. 2017. Disponível em: http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-derivados/155-combustiveis/1857-oleo-diesel. Acessado em 27 outubro de 2017.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Anuário Estatístico.** 2016. Disponível em: <

http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/anuario-estatistico/2441-anuario-estatistico-2016 >. Acessado em 12 dezembro de 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 13895**: Construção de poços de monitoramento e amostragem. Rio de Janeiro. 1997

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 7181**: Solo – Análise Granulométrica. Rio de Janeiro. 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 6508**: Solo – Determinação da Densidade Real dos Grãos. Rio de Janeiro. 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 14545**: Solo – Determinação do Coeficiente de Permeabilidade de solos Argilosos por Carga Variável. Rio de Janeiro. 2000.

API. **American Petroleum Institute**. Guide for assessing and remediating petroleum hydrocarbons in soils. Washington, USA, 1993.

BATELLE. Test Plan and Technical Protocol for a Field Treatability Test for Pol Free product Recovery – Evaluating the Feasibility of Traditional and Bioslurping Technologies. Air Force Center for Envtonmental Excellence Technology Tranfer Division (AFCEE/ERT). Texas. 1995. BATELLE. **Best Practices Manual for Bioslurping**. Naval Facilities Engineering Service Center. California. 1996.

BATELLE. Engineering Evaluation and Cost Analysis for Bioslurper Initiative. Air Force Center for Envtonmental Excellence Technology Tranfer Division (AFCEE/ERT). Texas. 1997.

BATELLE, M. P. et al. Application Guide for Bioslurping - Principles and Practices of Bioslurping – Addendum: Use of Pre-Pump Separation for Improved Bioslurper System Operation. 2003.

BATELLE. Use of Prepump Separation Technologies to Enhance Corst-Effectiveness of Bioslurper Systems – Long-Term Demonstration. Final Report. Naval Facilities Engineering Service Center. California. 2003.

BRASIL, Ministério de Minas e Energia. **Resenha Energética Brasileira.** Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Energético. 2017.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução Conama nº 273,** de 8 de janeiro de 2001. Disponível em: < http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=271 >. Acessado em 22 novembro 2017.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução Conama nº 420**, de 28 de dezembro de 2009. Disponível em: < http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>. Acessado em 22 novembro 2017.

BROOKS, R. H.; COREY, A. T. Hydraulic properties of porous media. **Hydrology papers**, Colorado State University, Fort Collins, Colorado, n.3, 27 p. 1964. Disponível em:<https://dspace.library.colostate.edu/bitstream/handle/10217/61288/HydrologyPaper s_n3.pdf?sequence=1>. Acessado em 04 Maio de 2017.

CAPUTO, H. P. Mecânica dos Solos e suas Aplicações: Fundamentos. Vol. 1, 6^a Edição. Ed. LTC. Rio de Janeiro. 2011.

CARVALHO, J. C. et al. **Solos não saturados no contexto geotécnico.** Associação Brasileira de Mecânica dos Solos e Engenharia Geotécnica (ABMS). 759 p. São Paulo. 2015.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Relação de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo.** Diretoria de Controle e Licenciamento Ambiental. 2017.

CHARBENEAU, R. J., JOHNS, R. T., LAKE, L. W., MCADAMS, M. J. Free product recovery of petroleum hydrocarbon liquids. **Groundwater Monitoring and Remediation**. v. 20, pp. 147-158. 2000.

COELHO, C. R. B. Estudo Teórico e Experimental de Fluxo de Água e Transporte de Solutos em Equilíbrio e Não-Equilíbrio em Solos Tropicais. **Tese de Doutorado.** Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil - COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2016.

COREY, A.T. *et al.* **Three-phase relative permeability**. Trans. AIME. Pet. Eng. Div., 207: 349-351. 1956.

COOPER, G. S. *et al.* Optimizing separate phase light hydrocarbon recovery from contaminated unconfined aquifers. **Advances in Water Resources.** v. 21, pp. 339–350. 1998.

CUSTANCE, S. R.; SULLIVAN, M. J.; MCCAW, P. A.; KOPF, A. C. Environmental fate of the chemical mixtures: Crude oil, JP-5, mineral spirits, and diesel fuel. **Hydrocarbon contaminated soils and groundwater**. Vol. 3. Lewis Publishers, pp 205-212. 1993.

DOKOU, Z.; KARATZAS, G. P. Employing evolutionary algorithms for optimizing free phase lnapl recovery. **XVIII International Conference on Water Resources**. Barcelona, 2010.

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de Métodos de Análises de Solos.** Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 2ª Edição. Rio de Janeiro.2011.

ESTEVES, R.C. Modelagem Teórica de Aspectos Hidrodinâmicos da tecnologia de extração multifásica. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil – COPPE. 2012. Disponível em:<<u>http://wwwp.coc.ufrj.br/teses/mestrado/Novas_2012/TESES/ESTEVES_RC_12_T_M_.pdf.> Acessado em 02 dez. 2016.</u>

FEAM. Fundação Estadual do Meio Ambiente. **Inventário de Áreas Contaminadas Estado de Minas Gerais.** Belo Horizonte. 2017.

FETTER, C.W. **Contaminant Hydrogeology**. Macmillan Publishing Company. USA. 1993.

FREDLUND, D.G. Use of the soil-water characteristic curve in the implementation of unsaturated soil mechanics, Third International Conference on Unsaturated Soils, UNSAT 2002, Recife, Brazil, v. III, pp. 887-902. 2002. Disponível em: < http://www.soilvision.com/subdomains/unsaturatedsoil.com/Docs/Research%20Papers/2002/Conference%20Papers/Use%20of%20the%20soil-water%20characteristic%20curve%20in%20the%20implementation%20of%20unsaturat

ed%20soil%20mechanics.pdf >. Acessado em 12 Fev. 2017.

FREDLUND, D.G. Unsaturated soil mechanics in engineering practice. **Journal of Geotechnical and Geo environmental Engineering**, ASCE, 132(3): 286-321. 2006. Disponível em: <

http://ascelibrary.org.ez29.capes.proxy.ufrj.br/doi/pdf/10.1061/%28ASCE%291090-0241%282006%29132%3A3%28286%29 >. Acessado em 12 Fev 2017.

GABR, M. A. Multiphase Extraction of Light Non-aqueous Phase Liquid (LNAPL) Using Prefabricated Vertical Wells. Geotech. Geol. Eng. P. 103-118. 2013.

GUARNACCIA, J., PINDER, G., FISHMAN, M. **NAPL: Simulator documentation**. National Risk Management Research Laboratory, US Environmental Protection Agency, EPA-600-R-97-102, Oklahoma, EUA. 1997.

GIDARAKOS, E.; AIVALIOTI, M. Large scale and long term application of bioslurping: The case of a Greek petroleum refinery site. **Journal of Hazardous Materials.** 149. 574 -581. 2007.

HUANG, Y. F. et al. **Remediation of Petroleum-contaminated Sites through Simulation of a DPVE-aided Cleanup Process: Part 1. Model Development**, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, v. 29, pp. 347-365. 2007.

HUYAKORN, P. S., WU, Y. S., PANDAY, S. A comprehensive three dimensional numerical model for predicting the transport and fate of petroleum hydrocarbons in the subsurface. **Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection and Restoration**. HydroGeoLogic, Inc., Herndon, VA, pp. 239-253. 1992.

HOEPPEL, R. et al. Application Guide for Bioslurping – Volume II: Principles and Practices of Bioslurping. Naval Facilities Engineering Service Center. California. 1998.

ICDD. International Centre for Diffraction Data. **PDF02 em software Bruker Diffrac**^{plus}. 2006.

INEA. Instituto Estadual de Meio Ambiente. Cadastro de Áreas Contaminadas e Reabilitadas – Posto de Combustível – 3ª Edição. 2015.

JEONG, J., CHARBENEAU, R. J. An analytical model for predicting LNAPL distribution and recovery from multi-layered soils. **Journal of Contaminant Hydrology**. v. 156, pp. 52-61. 2014.

KALUARACHCHI, J. J.; PARKER, J. C. An efficient finite element method for modeling multiphase flow in porous media. **Water Resources Research**, v. 25, pp. 43-54. 1989.

KAIPPER, B. I. Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos aromáticos em aquíferos contaminados por óleo diesel. **Tese de Doutorado.** Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2003.

KATYAL, A. K., KALUARACHCHI, J. J., PARKER, J. C. **MOFAT: a two dimensional finite element program for multiphase flow and multicomponent transport**. Program documentation and user's guide. US EPA/600/2-91/020, Oklahoma. 1991. KITTEL, et. al. **Results of a Multi-Site Field Treatability Test for Bioslurping: A Comparison of LNAPL rates using Vacuum-Enhanced Recovery (Bioslurping), Passive Skimming, and Pump Drawdown Recovery Techniques**. Defense Technical Information Center. 1995. Disponível em: http://www.dtic.mil/get-tr-doc/pdf?AD=ADA324071>. Acessado em 03 de Agosto de 2017.

KRUSS. Advancing your Surface Science. **Force Tensiometer – K100**. 2017. Disponível em: https://www.kruss-scientific.com/products/tensiometers/k100/force-tensiometer-k100/). Acessado em 16 de Julho de 2017.

LENHARD, R. J. Scaling fluid content-pressure relations of different fluid systems in porous media. **Hydrology Days Conference**. Fort Collins, Colorado. 1994. Disponível em: < https://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/10158848>. Acessado em 25 mar. de 2017.

LENHARD, R. J.; PARKER, J.C. Experimental Validation of the Theory of Extending Two-Phase Saturation-Pressure Relations to Three-Fluid Phase Systems for Monotonic Drainage Paths. **Water Resourses Research**. Vol. 24, n. 3, pp. 373-380. 1988.

LENHARD, R. J., PARKER, J. C. Measurement and prediction of saturation pressure relationships in three-phase porous media systems. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 1, pp. 407-424. 1987. Disponível em: < http://ac-els-cdn-com.ez29.periodicos.capes.gov.br/0169772287900179/1-s2.0-0169772287900179-main.pdf?_tid=87feafd2-5829-11e7-b43b-00000aab0f6b&acdnat=1498232289_695672e0f3a18892397ef50eb3712660>. Acessado em 24 de Maio 2017.

LENHARD, R. J., PARKER, J. C. Estimation of free hydrocarbon volume from fluid levels in monitoring wells. **Ground Water**. Vol. 20, nº 1. 1990.

LEVERETT, M. C. Capillary behavior in porous solids. *Tarns. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.*, v. 142, pp. 152-169. 1941.

LEVERETT, M.C. AND LEWIS, W.B. Steady flow of gas-oil-water mixtures through unconsolidated sands. Trans. AIME. Pet. Eng. Div., 142: 107-116. 1941.

LI, J. B. et al. Numerical simulation of dual-phase vacuum extraction to remove nonaqueous phase liquids in subsurface. **Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management**, ASCE, v.7, pp. 106-113. 2003.

MACHADO, S. L., DOURADO, K. A. **Novas técnicas para obtenção da curva característica de sucção do solo.** In: 40 Simpósio Brasileiro de Solos Não Saturados, Porto Alegre. v.1, p. 325 – 336. 2001.

MARTINEZ, I. **Fuel Properties**. 2018. Disponível em: <http://webserver.dmt.upm.es/~isidoro/bk3/c15/Fuel%20properties.pdf>. Acessado em 18 jan 2018.
MENDONÇA, R. M. G. Transporte e retenção de ânions em solo tropical residual saprolítico do estado do Rio de Janeiro. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2000.

MERCER, J. W; COHEN, R. M. A review of immiscible fluids in the subsurface: Properties, models, characterization and remediation. **Journal of Contaminant Hydrology.** P. 107 – 163. 1990.

MILLER, R.R. **Bioslurping.** Technology Overview Report. Ground-Water Technologies Analysis CenterGWRTAC.1996. Disponível em: https://cluin.org/download/toolkit/slurp_o.pdf>. Acessado em 07 de Julho de 2016.

MILLER, C.T. et al. **Multiphase flow and transport modeling in heterogeneous porous media: challenges and approaches**. Advances in Water Resources, 2(21): 77-120. 1998. Disponível em: . Acessado em 8 mar. 2017.

MILLINGTON, R. J., QUIRK, J. P. Permeability of porous media. **Nature**, v.183, pp.387-388. 1959. Disponível em: < http://www.nature.com/nature/journal/v183/n4658/pdf/183387a0.pdf.>. Acessado em 18 de Abril de 2017.

MUALEM, Y. A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. Water Resourses. 12: 513-522. 1976a. PALMER, P.L; NYER, E.K.: Vacuum-Enhanced Recovery. In Situ Treatement Technology. Capítulo 4. CRC Press LLC. 2001.

NEWELL, C.J. *et al.* Light Nonaqueous Phase Liquids. **Ground Water Issue**. United States Environmental Protection Agency.

PARKER, J.C. Multiphase Flow and Transport in Porous Media. Reviews of Geophysics, pp. 311-328. 1989.

PARKER, J. C., LENHARD, R. J. A model for hysteretic constitutive relations governing multiphase flow: Saturation-pressure relations, **Water Resources Research**, v. 23, n.12, pp. 2187-2196. 1987.

PARKER, J.C., LENHARD, R.J. AND KUPPUSAMY, T. A parametric model for constitutive properties governing multiphase fluid flow in porous media. **Water Resources Research**., 23: 618-624. 1987.

PAYTON, B. et al. **Bioslurping/Bioventing Demonstration in Tight Soils at Tinker Air Force Base Southwest Tanks Site**. United States Air Force Armstrong Laboratory. 1997.

PINTO, C. S. **Curso Básico de Mecânica dos Solos em 16 Aulas**. 3ª Edição. 355p. São Paulo. Ed. Oficina de Textos. 2006.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M; O'CONNELL, J. P. The Properties of Gases and Liquids. McGraw Hill, 5^a edição. 2004. Disponível em: < http://rushim.ru/books/physchemie/the-properties-of-gases-and-liquids.pdf>. Acessado em 21 Maio 2017.

PREZOTTI, L. C.; M. A. G. Guia de interpretação de análise de solo e foliar. Incar – Instituto Capixaba de Pesquisa. Vitória, ES. 2013.

QIN, X. S. et al. A Stepwise-Inference-Based Optimization System for Supporting Remediation of Petroleum-Contaminated Sites. Water. **Air and Soil Pollution**. v. 185, pp. 349-368. 2007.

QIN, X. S. et al. Simulation-based optimization of dual-phase vacuum extraction to remove nonaqueous phase liquids in subsurface. **Water Resources Research**. v. 44, pp. 1-22. 2008.

RAHIM R. et al. Influence of Fuel Temperature on a Diesel Engine Performance Operating with Biodiesel Blended. **International Journal of Advanced Science and Technology**. Vol. 43. 2012.

REDDI, L. N.; INYANG, H.I. Geoenvironmental Engineering – Principals and Applications. Marcel Dekker, Inc. 2000.

RUAS, D. B. Avaliação da eficiência de operação de sistemas de remediação com extração multifásica. **Tese de doutorado**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Geociências. Rio de Janeiro. 2017.

SCHINDLER, U., DURNER, W., VON UNOLD, G., MÜLLER, L. Evaporation Method for Measuring Unsaturated Hydraulic Properties of Soils: Extending the Measurement Range. **Soil Science Society of America Journal**, 74, 1071 – 1083. 2010a.

SCHINDLER, U., DURNER, W., VON UNOLD, G., MÜLLER, L., WIELAND, R. The evaporation method – Extending the measurement range of soil hydraulic properties using the air-entry pressure of the ceramic cup. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, 173 (4), 563 – 572. 2010b.

SHARMA, R. S.; MOHAMED, M. H. A. An experimental investigation of LNAPL migration in an unsaturated/saturated sand. **Engineering Geology**. P. 305-313. 2003.

SOUSA, R. P; MACHADO, S. L. The use of hydrophobic and hydrophilic tensiometers in the measurement of water and NAPL suction and determination of SLRC. **Soils and Rocks.** P. 251 – 258. São Paulo. 2011.

SOUZA, M. M. Simulation of Subsurface Multiphase Contaminant Extraction using a Bioslurping Well Model. Transport Porous in Media. 2016. Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1007/s11242-016-0738-3. Acessado em 11 de Agosto de 2017.

SOUZA, M. M. Using the stomp simulator to assess bioslurping recovery and **Remediation processes of light hydrocarbons in contaminated Areas.** Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil - COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2015.

STOMP. **Subsurface Transport Over Multiple Phases**. Pacific Northwest National Laboratory. 2000. Disponível em: ">https://stomp.pnnl.gov/>. Acessado em 12 dez. de 2018.

SUTHERSAN, S.S. Remediation Engineering – Design Concepts. CRC Press LLC. 1999.

TAYTELBAUM, L. B. Adaptação de um edômetro com controle de sucção para a determinação da curva característica de solos contaminados por óleo diesel. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Porto Alegre. 2008.

TECNAL. Tecnal Equipamentos Científicos. **Extratores de Richards SEC-LAB023V2.** 2017. Disponível em: http://tecnal.com.br/produtos/extratores-de-richardssec-lab023v2-soilmoisture/. Acessado em 30 Outubro de 2017.

US ARMY, **Multi-phase extraction – Engineering and design**, EM 1110-1-4010, Washington, Estados Unidos. 1999. Disponível em:<http://www.publications.usace.army.mil/Portals/76/Publications/EngineerManuals/ EM_1110-1-4010.pdf?ver=2013-09-04-161049-977>. Acessado em 13 fevereiro de 2017.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Multi-Phase Extraction: State-of-the-Practice.** Washington, 1999. Disponível em: https://clu-in.org/download/remed/mpe2.pdf. Acessado 01 dez. 2016.

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

WADDILL, D. W., PARKER, J. C. A semi analytical model to predict recovery of light, non-aqueous phase liquids from unconfined aquifers. **Ground Water**, v. 35, pp. 280-290. 1997.

WHITE, M. D., OOSTROM, M. STOMP-Subsurface transport over multiple phases - Version 2.0 – **Theory Guide,** Pacific Northwest National Laboratory, Washington, Estados Unidos. 2000. Disponível em: < http://stomp.pnnl.gov/documentation/guides/theory.pdf >. Acessado em 25 abril 2017.

WHITE, M. D., OOSTROM, M. STOMP-Subsurface transport over multiple phases - Version 4.0 – User's Guide, Pacific Northwest National Laboratory, Washington, EUA. 2006.

YEN, H. K. et al. Bioslurping model for assessing light hydrocarbon recovery in contaminated unconfined aquifer – I: Simulation Analysis. **Practice Periodical of**

Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management. v. 7, n. 2, pp.114-130. 2003.

YEN, H. K.; CHANG, N. B. Bioslurping model for assessing light hydrocarbon recovery in contaminated unconfined aquifer – II: Optimization Analysis. **Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management**. v. 7, n. 2, pp.131-138. 2003.

ZHANG, K.; YAMAMOTO, H.; PRUESS, K. TMVOC-MP: A Parallel Numerical Simulator for Three Phase Non-isothermal Flows of Multicomponent Hydrocarbon Mixtures in Porous/Fractured Media, Tech. Rep., Lawrence Berkeley National Laboratory, 2007

8 ANEXO I

Cálculos compactação – Extrator e hyprop

	Mt (g) 448,83	Mw (g) 69,12	Ms (g) 379,72		Mt (g) 408,03	Mw (g) 62,83	Ms (g) 345,20
	Total	Água	Solo seco		Total	Água	Solo seco
	étricos (+10%)	culos Volumé	Cál		tricos	los Volumét	Cálcu
	÷			24			
0,182 1,624	0,364	1,374	1,000	0,500	251,327	2,747	2,747
w_{sat} (%) (S=50%) ρ_{sat} (g/cm3)	W _{sat} (%) (S=100%)	pd (g/cm3)	e	n	Vt (cm3)	ps (g/cm3)	Gs
	rop	Cálculos Hyp					
	70,13	10,80	59,33		63,75	9,82	53,94
	Mt (g)	Mw (g)	Ms (g)		Mt (g)	Mw (g)	Ms (g)
	Total	Água	Solo seco		Total	Água	Solo seco
	étricos (+10%)	culos Volumé	Cál		ricos	los Volumé	Cálcu
				2 2			0
0,182 1,624	0,364	1,374	1,000	0,500	39,270	2,747	2,747
W_{sat} (%) (S=50%) ρ_{sat} (g/cm3)	W _{sat} (%) (S=100%)	pd (g/cm3)	e	n	Vt (cm3)	ps (g/cm3)	Gs
	ator	álculos Extra	C				

9 ANEXO II

Arquivos de entrada das simulações no STOMP

• Simulações Vácuo (VA)

#-----~Simulation Title Card #-----1. STOMP Trial PV5 for Bioslurping, Samanta Ferreira Bortoni, UFRJ. 2018 Jan 20, 3 Simulation of a hypothetical case for Bioslurping in STOMP,3D model, Attempt to see the influence of vacuum with elevation tip 4.05, #----~Solution Control Card #-----Normal. Water-Oil-Air, 1, 0,s,100,d,0.001,s,1,d,1.25,12,1.e-6, 100000, Variable Aqueous Diffusion, Variable Gas Diffusion, 0, #-----~Grid Card _____ #-----Cylindrical, 100,1,90, 0.00,m,100@0.1,m, 0,deg,90.0,deg, 0,m,90@0.1,m, #---_____ ~Rock/Soil Zonation Card #-----1 Sandy,1,100,1,1,1,90, #-----_____ ~Mechanical Properties Card #-----Sandy,2747,kg/m^3,0.49,0.49,,,Millington and Quirk, #-~Hydraulic Properties Card #-Sandy,8.5e-5,hc cm/s,,,8.5e-5,hc cm/s, #----_____ ~Saturation Function Card #-----_____ 72.0,dynes/cm,,,28.0,dynes/cm, Sandy, Van Genuchten, 0.0131, 1/m, 1.491, 0.080, 72.0, dynes/cm,, μ_____ ~Aqueous Relative Permeability Card #---_____ Sandy, Mualem,, #--------~NAPL Relative Permeability Card #--------Sandy, Mualem,, #-----~Gas Relative Permeability Card

#-----Sandy, Mualem, #-----~Oil Properties Card #-----Disel-LNAPL, 210.0,g/mol,243.15,K,412.25,K,564.4,K, 24.6,bar,289.6,cm^3/mol,0.2758,0.2515,0.0,debyes, -1.431e+1,5.506e-1,-4.513e-4,1.429e-7, Equation 1,-7.36067,1.82732,-3.47735,-1.00033, Constant,830,kg/m^3, Constant, 0.00345, Pa s, 4.3e6,Pa, #-----~Dissolved Oil Transport Card #-----Sandy,0.056,m,0.0056,m,linear kd,0.0,m^3/kg, #-----~Initial Conditions Card #--3. #Pg = 101325 + 8.95*11.77 Gas Pressure,101430.34,Pa,,,,,-11.77,1/m,1,100,1,1,1,90, # #PI at node 1 = 101325 + 4.5*11.77 + 1.5*8142.3 + 2.95*9792.3 Aqueous Pressure, 142478.7, Pa,,,,,-9792.3, 1/m, 1, 100, 1, 1, 1, 90, # #Pn at node 31 = 101325 + 4.5*11.77 + 1.45*8142.3 NAPL Pressure, 113184.3, Pa,,,,,-8142.3, 1/m, 1, 100, 1, 1, 31, 90, #-----~Boundary Conditions Card #-----2. Top, aqueous zero flux, gas zero flux, NAPL zero flux, 1,100,1,1,90,90,1, 0,d,,,,,101325,Pa,1.0,0.0,,, East, initial condition, initial condition, NAPL zero flux, 100,100,1,1,1,90,1, 0,d,,,,,,,,,, #-----~Source Card, #-----1. Bioslurping Well, 0.0, m, 0.0, m, 4.05, m, 0.0, m, 0.0, m, 5, m, 4.0, in, 0.0, 1, 0,day,101325,Pa,10000,liter/d, #-----~Output Options Card #-----4. 1,1,39, 1,1,40, 2,1,40, 1,1,41, 1,1,day,m,deg,6,6,6, 12. aqueous saturation,, aqueous pressure,, napl saturation,, napl pressure. gas saturation,, gas pressure,, integrated water mass,kg, integrated oil mass,kg, integrated air mass,kg, water mass source integral,kg, oil mass source integral,kg, air mass source integral,kg,

2, 0,day, 9@10,day, 8, no restart,, aqueous saturation,, aqueous pressure,, napl saturation,, napl pressure,, gas saturation,, gas pressure,, total saturation,, • Simulações tubo pescador (TP)

#-_____ ~Simulation Title Card #-----1. STOMP Trial TEF1 for Bioslurping, Samanta Ferreira Bortoni, UFRJ. 2018 Jan, 2. Simulation of a hypothetical case for Bioslurping in STOMP, 3D model, Analise do tubo pescador, #-_____ ~Solution Control Card #----_____ Normal. Water-Oil-Air, 1. 0,s,100,d,0.001,s,1,d,1.25,12,1.e-6, 100000. Variable Aqueous Diffusion, Variable Gas Diffusion, 0. #----_____ ~Grid Card #---_____ Cylindrical, 36,1,90, 0.00,m,0.10,m,0.22,m,0.36,m,0.52,m,0.71,m,0.94,m,1.20,m,1.52,m, 1.89.m.2.32,m,2.83,m,3.43,m,4.14,m,4.98,m,5.96,m,7.11,m,8.47,m, 10.07,m,11.96,m,14.18,m,16.79,m,19.87,m,23.49,m,27.75,m,32.77,m, 38.67,m,45.63,m,53.81,m,63.45,m,74.79,m,88.15,m,103.87,m,122.38,m, 144.16,m,169.81,m,200.00,m, 0,deg,90.0,deg, 0,m,90@0.1,m, #----_____ ------~Rock/Soil Zonation Card #-----1. Sandy,1,36,1,1,1,90, #---_____ ~Mechanical Properties Card #---_____ Sandy,2747,kg/m^3,0.49,0.49,,,Millington and Quirk, #-----~Hydraulic Properties Card #---Sandy,8.5e-5,hc cm/s,,,8.5e-5,hc cm/s, #-----~Saturation Function Card _____ #----72.0, dynes/cm, ,, 28, dynes/cm, Sandy, Van Genuchten, 0.0131, 1/m, 1.491, 0.080, 72.0, dynes/cm,, #-----~Aqueous Relative Permeability Card #-----Sandy, Mualem,, #-----~NAPL Relative Permeability Card #-----Sandy, Mualem,, #-----~Gas Relative Permeability Card #____ Sandy, Mualem,,

#-----~Oil Properties Card #_____ Diesel-LNAPL. 210.0,g/mol,243.15,K,412.25,K,564.4,K, 24.6,bar,289.6,cm^3/mol.0.2758.0.2515.0.0,debyes, -1.431e+1,5.506e-1,-4.513e-4,1.429e-7, Equation 1,-7.36067,1.82732,-3.47735,-1.00033, Constant,830,kg/m^3, Constant, 0.00345, Pa s, 4.3e6,Pa, #---~Dissolved Oil Transport Card #-----Sandy,0.056,m,0.0056,m,linear kd,0.0,m^3/kg, #-----~Initial Conditions Card #-----З #Pg = 101325 + 8.95*11.77 Gas Pressure,101430.34,Pa,,,,,-11.77,1/m,1,100,1,1,1,90, # #PI at node 1 = 101325 + 4.5*11.77 + 1.5*8142.3 + 2.95*9792.3 Aqueous Pressure, 142478.7, Pa,,,,,-9792.3, 1/m, 1, 100, 1, 1, 1, 90, # #Pn at node 31 = 101325 + 4.5*11.77 + 1.45*8142.3 NAPL Pressure, 113184.3, Pa,,,,,-8142.3, 1/m, 1, 100, 1, 1, 31, 90, #-----~Boundary Conditions Card #-----1. Top,aqueous zero flux,gas Dirichlet,NAPL zero flux, 1,36,1,1,90,90,1, 0,d,,,,,101325,Pa,1.0,0.0,,, East, initial condition, initial condition, initial condition, 36,36,1,1,1,90,1, 0,d,,,,,,,,, -----#----~Source Card, #-----1, Bioslurping Well, 0.0, m, 0.0, m, 3.05, m, 0.0, m, 0.0, m, 5, m, 4.0, in, 0.0, 1, 0,day,81327,Pa,10000,liter/d, #-----~Output Options Card #---_____ 4, 1,1,29, 1,1,30, 2,1,30, 1,1,31, 1,1,day,m,deg,6,6,6, 11, aqueous saturation,, aqueous pressure,, napl saturation. napl pressure,, gas saturation,, gas pressure.. integrated water mass,kg, integrated oil mass,kg, water mass source integral,kg, oil mass source integral,kg, air mass source integral,kg, 2. 0,day, 9@10,day,

7, aqueous saturation,, aqueous pressure,, napl saturation,, napl pressure,, gas saturation,, gas pressure,, total saturation,,

• Simulações diâmetro (D)

#-_____ ~Simulation Title Card #-----1 STOMP Trial PV5 for Bioslurping, Samanta Ferreira Bortoni, UFRJ. 2018 Jan 20, 3. Simulation of a hypothetical case for Bioslurping in STOMP,3D model. Attempt to see the influence of diameter with elevation tip 3.55, **#**_. ~Solution Control Card #-----Normal. Water-Oil-Air. 1, 0,s,100,d,0.001,s,1,d,1.25,12,1.e-6, 100000, Variable Aqueous Diffusion, Variable Gas Diffusion, 0, #-----~Grid Card #---_____ Cylindrical, 100,1,90, 0.00,m,100@0.1,m, 0,deg,90.0,deg, 0,m,90@0.1,m, #----_____ _____ ~Rock/Soil Zonation Card #---1. Sandy,1,100,1,1,1,90, #-----_____ _____ ~Mechanical Properties Card #-----Sandy,2747,kg/m^3,0.49,0.49,,,,Millington and Quirk, #----_____ ~Hydraulic Properties Card #-------Sandy,8.5e-5,hc cm/s,,,8.5e-5,hc cm/s, #-~Saturation Function Card #---72.0,dynes/cm,,,28.0,dynes/cm, Sandy, Van Genuchten, 0.0131, 1/m, 1.491, 0.080, 72.0, dynes/cm,, #-----~Aqueous Relative Permeability Card #-----_____ Sandy, Mualem,, #----------~NAPL Relative Permeability Card #---_____ Sandy, Mualem,, _____ #---------~Gas Relative Permeability Card #-----Sandy,Mualem,, #-----~Oil Properties Card

#-----Disel-LNAPL. 210.0,g/mol,243.15,K,412.25,K,564.4,K, 24.6,bar,289.6,cm^3/mol.0.2758.0.2515.0.0,debyes, -1.431e+1,5.506e-1,-4.513e-4,1.429e-7, Equation 1,-7.36067,1.82732,-3.47735,-1.00033, Constant.830.kg/m^3. Constant, 0.00345, Pa s, 4.3e6,Pa, #-----~Dissolved Oil Transport Card #---Sandy,0.056,m,0.0056,m,linear kd,0.0,m^3/kg, #----_____ ~Initial Conditions Card #-----3. #Pg = 101325 + 8.95*11.77 Gas Pressure,101430.34,Pa,,,,,-11.77,1/m,1,100,1,1,1,90, ± #PI at node 1 = 101325 + 4.5*11.77 + 1.5*8142.3 + 2.95*9792.3 Aqueous Pressure,142478.7,Pa,,,,,-9792.3,1/m,1,100,1,1,1,90, # #Pn at node 31 = 101325 + 4.5*11.77 + 1.45*8142.3 NAPL Pressure,113184.3,Pa,,,,,-8142.3,1/m,1,100,1,1,31,90, #--~Boundary Conditions Card #-----2, Top, aqueous zero flux, gas zero flux, NAPL zero flux, 1,100,1,1,90,90,1, 0,d,,,,,101325,Pa,1.0,0.0,,, East, initial condition, initial condition, NAPL zero flux, 100,100,1,1,1,90,1, 0,d,,,,,,,,,, _____ #-----~Source Card, #---1 Bioslurping Well, 0.0, m, 0.0, m, 3.55, m, 0.0, m, 0.0, m, 5, m, 2.0, in, 0.0, 1, 0,day,81327,Pa,10000,liter/d, #-----~Output Options Card #-----4. 1,1,34, 1,1,35, 2,1,35, 1,1,36, 1,1,day,m,deg,6,6,6, 12, aqueous saturation,, aqueous pressure,, napl saturation,, napl pressure,, gas saturation.. gas pressure,, integrated water mass,kg, integrated oil mass,kg, integrated air mass,kg, water mass source integral,kg, oil mass source integral,kg, air mass source integral,kg, 2. 0,day, 9@10,day, 8,

no restart,, aqueous saturation,, aqueous pressure,, napl saturation,, napl pressure,, gas saturation,, gas pressure,, total saturation,, • Simulações da seção filtrante (SF)

#-----~Simulation Title Card #-----1 STOMP Trial PV5 for Bioslurping, Samanta Ferreira Bortoni, UFRJ. 2018 Jan 20, 3. Simulation of a hypothetical case for Bioslurping in STOMP,3D model. _____ #----~Solution Control Card #-----Normal. Water-Oil-Air, 1. 0,s,100,d,0.001,s,1,d,1.25,12,1.e-6, 100000. Variable Aqueous Diffusion, Variable Gas Diffusion, 0, #-----~Grid Card #-----Cylindrical, 100,1,90, 0.00,m,100@0.1,m, 0,deg,90.0,deg, 0,m,90@0.1,m, #---_____ ~Rock/Soil Zonation Card #-----1. Sandy,1,100,1,1,1,90, #-_____ ~Mechanical Properties Card #-----Sandy,2747,kg/m^3,0.49,0.49,,,Millington and Quirk, #-~Hydraulic Properties Card #-Sandy,8.5e-5,hc cm/s,,,8.5e-5,hc cm/s, #---~Saturation Function Card #----------72.0,dynes/cm,,,28.0,dynes/cm, Sandy, Van Genuchten, 0.0131, 1/m, 1.491, 0.080, 72.0, dynes/cm,, #-----~Aqueous Relative Permeability Card #-----_____ Sandy, Mualem,, #---_____ ~NAPL Relative Permeability Card #----------Sandy, Mualem,, _____ #----~Gas Relative Permeability Card #-----Sandy, Mualem,, #-----_____ ~Oil Properties Card #-----

```
Disel-LNAPL.
210.0,g/mol,243.15,K,412.25,K,564.4,K,
24.6,bar,289.6,cm^3/mol,0.2758,0.2515,0.0,debyes,
-1.431e+1,5.506e-1,-4.513e-4,1.429e-7,
Equation 1,-7.36067,1.82732,-3.47735,-1.00033,
Constant,830,kg/m^3,
Constant.0.00345.Pa s.
4.3e6,Pa,
#-----
    ~Dissolved Oil Transport Card
#-----
Sandy,0.056,m,0.0056,m,linear kd,0.0,m^3/kg,
      -----
#-
~Initial Conditions Card
#-----
3
#Pa = 101325 + 8.95*11.77
Gas Pressure, 101430.34, Pa,,,,,-11.77, 1/m, 1, 100, 1, 1, 1, 90,
\#Pl at node 1 = 101325 + 4.5*11.77 + 1.5*8142.3 + 2.95*9792.3
Aqueous Pressure, 142478.7, Pa,..., -9792.3, 1/m, 1, 100, 1, 1, 1, 90,
#
#Pn at node 31 = 101325 + 4.5*11.77 + 1.45*8142.3
NAPL Pressure, 113184.3, Pa,,,,,-8142.3, 1/m, 1, 100, 1, 1, 31, 90,
#--
       -----
~Boundary Conditions Card
#-----
2,
Top, aqueous zero flux, gas zero flux, NAPL zero flux,
1,100,1,1,90,90,1,
0,d,,,,,101325,Pa,1.0,0.0,,,
East,initial condition,initial condition,NAPL zero flux,
100,100,1,1,1,90,1,
0,d,,,,,,,,,,
           _____
#-----
~Source Card,
#-----
1.
Bioslurping Well, 0.0, m, 0.0, m, 3.55, m, 0.0, m, 0.0, m, 3, m, 4.0, in, 0.0, 1,
0,day,81327,Pa,10000,liter/d,
#---
      _____
~Output Options Card
#-----
4,
1,1,34,
1,1,35,
2,1,35,
1,1,36,
1,1,day,m,deg,6,6,6,
12,
aqueous saturation,,
aqueous pressure,,
napl saturation,,
napl pressure,,
gas saturation,,
gas pressure,,
integrated water mass,kg,
integrated oil mass,kg,
integrated air mass,kg,
water mass source integral,kg,
oil mass source integral,kg,
air mass source integral,kg,
2,
0,day,
9@10,day,
8,
no restart,,
```

aqueous saturation,, aqueous pressure,, napl saturation,, napl pressure,, gas saturation,, gas pressure,, total saturation,,