

# APLICAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO SCBR PARA A PREVISÃO DO COMPRIMENTO DE PLUMAS DE ETANOL E BENZENO EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Matheus Pinheiro Massaut<sup>1</sup>, Marcio Roberto Schneider<sup>2</sup>, Henry Xavier Corseuil<sup>3</sup>

UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

ENS – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental

Campus Reitor João D. F. Lima, Trindade – CEP 88040-970, Florianópolis (SC) – Brasil

<sup>1</sup>*mpmassaut@hotmail.com*, <sup>2</sup>*mrs2007@hotmail.com* <sup>3</sup>*henry.corseuil@ufsc.br*

A contaminação dos ambientes subsuperficiais adquiriu maior importância nos últimos anos devido à identificação de um crescente número de casos de vazamentos e ao aumento do rigor da legislação. O contato da gasolina com a água subterrânea proporciona a migração dos hidro-carbonetos mais solúveis - BTEX: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno - com o fluxo de água subterrânea. Este problema pode ser agravado pela presença do etanol. O biocombustível possui a capacidade de aumentar a solubilidade aquosa dos hidrocarbonetos de petróleo e retardar o seu processo de biodegradação, enquanto estiver presente no aquífero. Por consequência, a pluma destes compostos pode se deslocar por uma extensão maior. As plumas de contaminantes foram simuladas no modelo matemático SCBR (Solução Corretiva Baseada no Risco). Este modelo se diferencia por considerar a interferência do etanol nos processos de solubilização e biodegradação dos hidrocarbonetos. Este trabalho apresenta um estudo de previsão do comprimento de plumas de etanol e benzeno em águas subterrâneas por meio da simulação de diversos cenários de contaminação. Os resultados constituíram a elaboração de ábacos que relacionam o comprimento das plumas de contaminação com diversas variáveis hidrogeológicas. Através dos ábacos pode-se observar que quanto maior a fração de carbono orgânico, menor a diferença entre os comprimentos de pluma observados para os combustíveis considerados – Gasolina Pura, E10, E25 e E85.

**PALAVRAS-CHAVE:** Águas subterrâneas, BTEX, comprimento de pluma, SCBR.

## INTRODUÇÃO

Um dos maiores problemas ambientais causados pelas operações da indústria petrolífera são os derramamentos de petróleo e seus derivados. Uma das principais preocupações em um derramamento de gasolina é a contaminação de aquíferos que sejam usados como fonte de abastecimento de água para consumo humano. Após o episódio do acidente, a partir do momento em que ocorre a dissolução dos hidrocarbonetos do petróleo será formada a pluma de contaminantes – delimitação dos contaminantes dissolvidos na zona saturada. Nestes acidentes, os principais compostos investigados são os hidrocarbonetos monoaromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno – BTEX). Esses compostos possuem maior mobilidade e toxicidade no meio ambiente, além de serem reconhecidos como cancerígenos aos seres humanos. A Resolução CONAMA 420/2009 estabelece os limites de concentração de substâncias químicas com o objetivo de assegurar a qualidade e manutenção da funcionalidade do solo e a proteção das águas superficiais e subterrâneas.

A gasolina comercial brasileira é bastante diferenciada da gasolina de outros países por causa da mistura com etanol, cerca de 20 a 25%. Por isso, as interações entre o etanol e os compostos BTEX podem causar um comportamento diferente no deslocamento da pluma do que aquele observado em países que utilizam gasolina pura. A concentração de etanol deverá ser maior que a de compostos BTEX em águas subterrâneas contaminadas por gasolina brasileira porque o etanol é completamente solúvel em água. Portanto, há grande necessidade de se conhecer como o avanço da pluma pode ser influenciado. Neste sentido, a modelagem matemática é uma ferramenta fundamental neste processo.

Existem diversos modelos matemáticos que são aplicados às águas subterrâneas. Porém, praticamente todos não consideram o efeito do etanol presente na gasolina. O modelo matemático SCBR (Solução Corretiva Baseada no Risco) é um modelo bidimensional, numérico, que simula cenários de contaminação de aquíferos não confinados. O modelo é resultado da parceria entre a Petrobras e a Universidade Federal de Santa Catarina através do Núcleo Ressacada de Pesquisa em Meio Ambiente. Em casos de derramamentos de gasolina brasileira, o SCBR considera a interferência do etanol nos processos de solubilização e biodegradação. Contudo, devido à complexidade dos modelos, o uso de ábacos poderia auxiliar no entendimento do problema e na tomada de decisão no gerenciamento de áreas contaminadas.

O presente trabalho apresentará um estudo sobre o comprimento das plumas de etanol e benzeno. Através do modelo matemático SCBR será previsto a extensão das plumas de etanol e benzeno e a partir destes resultados serão elaborados ábacos em função dos parâmetros hidrogeológicos utilizados. Os ábacos reunirão uma gama de possibilidades de cenários, sintetizando, desta forma, os resultados das simulações em informação de fácil leitura. As previsões dos comprimentos das plumas serão feitas a partir da simulação de uma área experimental. Desta forma, o usuário poderá ter uma ideia do avanço das plumas sem rodar o modelo e em um tempo muito menor. Os parâmetros: velocidade do fluxo subterrâneo, fração volumétrica de etanol e fração de carbono orgânico no solo serão utilizados para construção dos gráficos. Deste modo, deseja-se construir uma ferramenta de aplicabilidade às futuras pesquisas e à tomada de decisão no gerenciamento de áreas contaminadas, de modo a prever a extensão das plumas de contaminantes.

## **OBJETIVO GERAL**

Aplicar o modelo matemático SCBR para prever o comprimento de plumas de etanol e benzeno em águas subterrâneas, e elaborar ábacos para auxiliar a tomada de decisão em ações de gerenciamento de áreas contaminadas em função das variações em cenários de contaminação, tendo como base o experimento de campo E24 da Fazenda Ressaca – UFSC.

### *Objetivos Específicos*

- Simular no modelo matemático SCBR diversos cenários de contaminação a partir da área experimental E24 da Fazenda Ressacada (UFSC) – plumas de etanol e benzeno;
- Elaborar ábacos que relacionem o comprimento das plumas de etanol aos 16 meses e de benzeno aos 32 meses com variações hidrogeológicas a partir dos resultados obtidos nas simulações.

## **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### *Formação da Pluma de Contaminantes*

Durante uma contaminação proveniente de derramamento de gasolina no solo, a maior parte do combustível escorrega ou se acumula na superfície do terreno, uma fração menor é evaporado e o restante se infiltra através do solo podendo alcançar as águas subterrâneas. A gasolina apresenta compostos imiscíveis de densidade relativa menor que a água, por isso, estes compostos tenderão a flutuar no topo do lençol freático, e devido à baixa solubilidade, permanecerão como uma fase denominada LNAPL (líquido leve de fase não aquosa) – também chamada de fase livre (MERCER e COHEN, 1990). Na zona não saturada do solo o movimento do LNAPL é controlado pela densidade e viscosidade do contaminante que se move verticalmente em direção ao lençol freático através da gravidade (NEWELL et al., 1995). A partir da superfície do solo o LNAPL migra pela zona não saturada, entre os poros e fraturas.

Quando o vazamento de contaminantes acontece em profundidade ou em volume suficiente para atingir a zona saturada, a fase livre se espalhará lateralmente na região da franja capilar. Os hidrocarbonetos monoaromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos – BTEX) são os contaminantes que primeiro irão atingir o lençol freático (CORSEUIL, 1992). Desta forma, o fluxo de água subterrânea, que passa pela região da fase livre, dissolve os componentes solúveis, formando uma pluma de contaminantes a jusante da área da fonte, (BEDIENT et al., 1994). Após a contaminação do lençol freático, a pluma irá se deslocar conforme o fluxo subterrâneo.

### *Influência do Etanol*

A gasolina comercial brasileira apresenta etanol na sua mistura, o que a diferencia da gasolina de outros países. No Brasil, a partir de 2015, a gasolina comum deve obrigatoriamente conter 27% de etanol (CIMA, 2015). Nos Estados Unidos, a mistura E10 (10% de etanol e 90% de gasolina) é a mais utilizada no abastecimento da frota, sendo que em 2011 foi autorizado o uso da mistura E15 (10,5 a 15% de etanol) para veículos fabricados a partir de 2001 (USDE, 2013). Ainda neste país, a utilização do E85 é indicada apenas para veículos bicombustíveis (flex), não podendo ser utilizado em toda frota e, mesmo com esta restrição, é uma das misturas mais utilizadas nos Estados Unidos (YACOBUCCI,

2007), juntamente com o E10 e mais recentemente o E15. O etanol também é adicionado à gasolina em outros países, porém em menores teores: 5% de etanol (Colômbia, Índia e Etiópia), 7% (Costa Rica, Panamá), 8% (Peru) e 10% (Jamaica, China, Angola e Moçambique) – LANE, 2014. Deste modo, as interações entre este aditivo e os compostos constituintes dos combustíveis podem apresentar um comportamento diferente. O etanol é um composto extremamente solúvel, móvel, com uma cadeia curta de hidrocarbonetos, que não se volatiliza rapidamente em água, nem é absorvido pelos solos ou outros materiais (AMERICAN METHANOL INSTITUTE, 1998). Por causa da sua infinita solubilidade em água, a sua concentração deverá ser maior que a dos compostos BTEX em águas subterrâneas (CORSEUIL & MARINS, 1997). Em função de suas características físico-químicas, principalmente por ser um composto hidrofílico, o etanol poderá interferir na solubilidade dos compostos orgânicos em sistemas subsuperficiais, através do efeito cossolvência (CORSEUIL & FERNANDES, 1999).

#### *Efeito Cossolvência*

Quando se apresenta em fase aquosa, o etanol reduz a polaridade, causando a redução do coeficiente de atividade e permitindo, assim, aumentar a concentração aquosa destes compostos no aquífero (GROVES, 1988). O maior interesse nesse efeito é atribuído aos hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX), especialmente ao benzeno, que é um composto carcinogênico e de maior mobilidade na água. CORSEUIL & FERNANDES (1999) avaliaram o efeito da solubilidade dos compostos BTX (benzeno, tolueno e xilenos) na água em equilíbrio com a gasolina comercial brasileira que continha 22% de etanol. Os resultados desse experimento mostraram um aumento na concentração aquosa dos BTX com o aumento da fração de cossolvente. Foi observado que a solubilidade do benzeno, tolueno e xilenos aumentaram em 67%, 89% e 90%, respectivamente. O efeito cossolvência foi maior para o composto mais hidrofóbico, o xileno, seguido pelo tolueno e pelo benzeno. Tais resultados indicam que um percentual alto de etanol pode aumentar potencialmente a solubilidade dos solutos BTEX no aquífero, quando ocorrer um derramamento de gasolina em tanques de depósitos subterrâneos.

#### *Extensão das Plumões de Contaminação*

Conhecendo o processo e os fatores que influenciam o transporte da massa e contaminante em águas subterrâneas, pode-se determinar e prever a extensão máxima da pluma de contaminação e as características geométricas da distribuição de concentração (WIEDEMEIER & CHAPELLE, 1998). Os processos químicos e biológicos têm a tendência de atenuar o espalhamento dos contaminantes e reduzir o tamanho da área contaminada (DOMENICO & SCHWARTZ, 1997).

Segundo Firta (2001) a redução da condutividade hidráulica reduz a extensão da pluma pela diminuição da velocidade da água subterrânea, e também, com a adição de mais camadas no caminho do escoamento, há uma modificação na configuração da pluma, devido a mudança na magnitude e direção da água subterrânea. Dependendo das condições do processo de dispersão e advecção, a forma da pluma de contaminação sofre importantes modificações. DOMENICO e SCHWARTZ (1997) observaram que com o aumento da magnitude dos coeficientes de dispersividade transversal e longitudinal, a dimensão da pluma aumenta consideravelmente. Outro fator que influencia a forma e o comprimento da pluma é representado pelas reações cinéticas de primeira ordem (biodegradação). Firta (2001) conclui que quanto mais rapidamente as reações removem os contaminantes, menor será a pluma para um dado período.

#### *Modelo Matemático Solução Corretiva Baseada no Risco*

O SCBR é um modelo matemático bidimensional desenvolvido através de um projeto de pesquisa entre a Universidade Federal de Santa Catarina e a PETROBRAS. O SCBR simula o transporte e a transformação de compostos químicos dissolvidos nas águas subterrâneas, possibilitando a avaliação do risco em áreas contaminadas ou passíveis de contaminação (CORSEUIL et al., 2006). Os principais cenários que abrangem o uso do SCBR são as contaminações subterrâneas em aquíferos não-confinados, como nos casos de rompimento de dutos, vazamento de tanques de armazenamento de petróleo, derivados, contaminação por aterros industriais e outros cenários que envolvam a liberação de compostos tóxicos orgânicos ou inorgânicos para as águas subterrâneas. Como resultados, o modelo apresenta o mapa vetorial do fluxo da água subterrânea (campo de velocidades), leituras pontuais de

velocidade da água subterrânea, carga hidráulica, variação da concentração em função do tempo, variação do volume da (s) fonte (s) de contaminantes e a visualização bidimensional da evolução da pluma no tempo e espaço (UFSC, 2015).

#### Formulação Matemática do SCBR

A formulação matemática do SCBR foi desenvolvida com base no modelo conceitual que representa um cenário comumente encontrado em centros urbanos, que é a contaminação das águas subterrâneas de unidades aquíferas não confinadas. Neste modelo conceitual, os mecanismos primários de liberação de contaminantes para as águas subterrâneas são vazamentos ou derramamentos decorrentes de falhas ou acidentes em sistemas de armazenamento e distribuição de produtos químicos (ex.: combustíveis, tintas, solventes, etc), a disposição inadequada de resíduos tóxicos, atividades agrícolas, sistemas de tratamento de esgotos individuais e etc. O SCBR acomoda a equação de Boussinesq (Equação 14) para aquíferos não confinados (FETTER, 1994), que é a equação do movimento da água subterrânea, acrescidas das equações de transporte e transformação do soluto dissolvido (Equação 1).

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( K_x \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( K_y \frac{\partial h}{\partial y} \right) + (|q_z|_0 + I) + R = S_y \frac{\partial h}{\partial t} \quad (1)$$

Onde:

$K_x$  e  $K_y$  = componentes principais do tensor condutividade hidráulica, ao longo dos eixos de coordenadas  $x$  e  $y$ , respectivamente, [cm.s-1];  $|q_z|_0$  = velocidade específica da água subterrânea, na direção de  $z$ , que atravessa a base do aquífero, representando a drenança (ganho ou perda) de água através da interface com a camada confinante inferior, [m.ano-1];  $I$  = infiltração de água (recarga) através da superfície superior da zona saturada do meio, representando o volume de água introduzido no freático por unidade de área do meio, por unidade de tempo, [mm.ano-1];  $S_y$  = coeficiente de armazenamento do meio não-saturado, [adimensional];  $R$  = fonte ou sumidouro de água, representando o volume de água introduzido (ou retirado) por unidade de área do meio e por unidade de tempo, em [m<sup>3</sup>.m-2.ano-1]. O valor de  $R$  é positivo, se for uma fonte, e negativo se for um sumidouro.

No SCBR é assumido que os poluentes dissolvidos na água subterrânea têm o seu comportamento influenciado por mecanismos de transporte e transformação. Estes mecanismos, dentre os quais se destacam a advecção, a dispersão, a sorção e a biodegradação, são responsáveis pela variação espacial e temporal da concentração dos contaminantes dissolvidos. Todos estes mecanismos são simulados no SCBR por meio da solução da Equação 2 (CORSEUIL et al., 2006).

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho C) = \frac{1}{R} \left[ \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \rho D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho C V_i) - \lambda \rho C \right] + \frac{W \rho C}{n \Delta x \Delta y \Delta z} \quad (2)$$

Onde:

$\rho$  = densidade do aquífero [kg.m<sup>-3</sup>];  $C$  = concentração do contaminante [mg.L-1],  $t$  tempo [ano],  $R$  = o coeficiente de retardo [adimensional];  $D_{ij}$  = tensor dispersão hidrodinâmica [cm<sup>2</sup>.s-1];  $\lambda$  é o coeficiente de biodegradação [ano-1];  $V$  é a velocidade da água subterrânea [m.ano-1];  $W$  é o fluxo volumétrico [m<sup>3</sup>.s-1];  $n$  = a porosidade efetiva,  $x, y, z$  são os eixos coordenados. A biodegradação dos contaminantes é simulado segundo uma cinética de primeira ordem.

Portanto, os contaminantes serão então transportados segundo o fluxo da água subterrânea, de acordo com a equação de Boussinesq. Sendo que, a partir do momento que o contaminante chega ao aquífero, seja através da lixiviação a partir da zona não saturada ou de uma fonte diretamente em contato com a água subterrânea, os produtos químicos serão transportados para a água subterrânea de acordo com a lei de Raoult (Equação 3).

$$C_w = X x S \quad (3)$$

Em que X é a fração molar do composto na mistura de hidrocarbonetos e S é a solubilidade do composto puro em água.

A interferência do etanol em cenários de derramamentos de hidrocarbonetos de petróleo e etanol (ex.: gasolina comercial brasileira) é simulada no SCBR considerando a preferencial biodegradação do etanol o efeito cossolvência. A preferencial degradação do etanol resulta na inibição da biodegradação dos hidrocarbonetos do petróleo. O SCBR simula este fenômeno atribuindo valor nulo ao coeficiente de biodegradação ( $\lambda$ ) dos hidrocarbonetos do petróleo enquanto a cocentração de inibição prescrita for menor que a concentração de etanol simulada. O efeito cossolvência é simulado no SCBR através de um modelo log-linear no qual a concentração dos compostos hidrofóbicos aumenta log-linearmente com o aumento da fração volumétrica de etanol disponível no aquífero (Equação 4).

$$\log S_m = \log S_w \times \sigma f \quad (4)$$

Onde:

$S_m$  = solubilidade do soluto na mistura cossolvente-água;  $S_w$  = solubilidade do composto orgânico hidrofóbico na água pura;  $f$  = fração em volume do cossolvente;  $\sigma$  = medida da capacidade relativa do cossolvente em solubilizar os compostos orgânicos hidrofóbicos (energia de cossolvência).

$$\sigma = a \log k_{ow} + b \quad (5)$$

Onde:

$a$  e  $b$  são constantes empíricas que dependem da classe do composto aromático;  $K_{ow}$  é o coeficiente de partição octanol-água.

Para a solução das equações de fluxo e transporte o SCBR emprega o método numérico conhecido como Volumes Finitos. A opção pela solução numérica das equações, ao invés da analítica, traz maior robustez ao modelo, permitindo sua aplicação em diferentes circunstâncias, incorporando na simulação a heterogeneidade do aquífero, múltiplas fontes de contaminação, bombeamentos, barreiras, rios e lagos (UFSC, 2015). O Método de Volumes Finitos (MVF) tem como principal característica o emprego de volumes de controle na discretização do domínio. A principal vantagem do MVF é realização de um balanço de conservação da propriedade que está sendo simulada em cada volume elementar da malha, eliminando inconsistências de perda ou ganho de propriedades (massa, quantidade de movimento, etc) no interior do domínio de cálculo, satisfazendo a conservação das propriedades. (CORSEUIL et al., 2006).

## METODOLOGIA

O modelo SCBR foi selecionado para este estudo por ser um dos únicos modelos que computam a interferência do etanol sobre os hidrocarbonetos do petróleo em águas subterrâneas (CORSEUIL et al., 2006). O processo de simulação foi realizado seguindo a metodologia proposta em EPA (2007), onde é descrito que, em forma geral, as etapas contempladas no processo de simulação envolvem a seleção dos parâmetros de entrada, as condições de contorno, o refinamento da malha, a calibração, a verificação, a análise de sensibilidade e incerteza e a predição.

### *Dados de entrada*

Os dados de entrada do modelo e as informações necessárias para a simulação da área experimental deste trabalho foram obtidos nas publicações passadas do REMA, e estão descritas no item a seguir.

### *Área Experimental – E24*

A área experimental onde foi realizado o experimento de liberação controlada de gasolina com etanol em dezembro de 1998, está localizada no sul da cidade de Florianópolis (SC), na Fazenda Experimental da Ressacada – UFSC (Latitude: 27°30'S, Longitude: 48°30'O). O clima na região é mesotérmico úmido, com precipitação média de 1600 mm.ano<sup>-1</sup> e temperatura média da água subterrânea de 22°C. A geologia regional é caracterizada por areia fina cinza de granulometria uniforme com menos de 5% de silte e argila, a densidade do solo é igual a 1700 kg.m<sup>-3</sup>, e o solo

apresenta um teor de carbono orgânico igual a 0,06% (CORSEUIL et al., 2011). A dispersividade longitudinal e o gradiente hidráulico do local são iguais a, respectivamente 1,0 m e  $0,018 \text{ m.m}^{-1}$  (SCHNEIDER, 2005). Segundo Fernandes (2002), a condutividade hidráulica e a velocidade média da água subterrânea do local são iguais a, respectivamente,  $1,1 \times 10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$  e  $3,12 \text{ m.ano}^{-1}$ .

Em dezembro de 1998, foi realizada uma liberação controlada de 100 litros de gasolina brasileira (contendo 24% de etanol e 0,534% de benzeno v/v) em uma área escavada de 1,5 m x 1,0 m x 1,0 (largura x comprimento x profundidade de mistura) que expôs a superfície freática. O monitoramento da área experimental foi realizado a partir de 51 poços subterrâneos multiníveis com profundidades de 1,0; 2,0; 2,5; 3,5 e 4,5 m abaixo do nível do solo. Além dos poços, a área foi coberta por lona plástica e brita. Detalhes sobre o experimento podem ser encontrados em Fernandes (2002).

### *Condições de Contorno*

Ajustou-se o domínio de simulação de maneira que fosse adequado às condições de contorno da melhor forma possível, ou seja, os poços de análise, com as informações de carga hidráulica, foram inseridos nos limites do domínio (Condição do Tipo 1 ou Dirichlet). O ajuste do domínio de simulação tem a finalidade de avaliar onde haveria uma calibração mais precisa para o fluxo subterrâneo. Desta forma, o posicionamento do domínio de simulação foi ajustado para que estivesse de acordo com o modelo matemático SCBR. Para garantir a qualidade das simulações de previsão das plumas de etanol e benzeno, foi necessário um domínio de simulação de grande dimensão (1005,15 m x 501,00 m). Como o domínio de simulação está posicionado próximo aos poços de análise, não ocorre extrapolação numérica excessiva no cálculo do mapa de fluxo subterrâneo.

### *Calibração e Verificação*

A calibração consiste em mudar os valores dos parâmetros de entrada em uma tentativa de simular as condições observadas em campo (EPA, 2007). A calibração exige que as condições de campo sejam devidamente caracterizadas. A calibração do modelo de fluxo e de transporte e transformação da área experimental E24 foi realizada inserindo-se os valores conhecidos das características hidrogeológicas e ajuste de outros dados. A calibração do modelo de fluxo foi realizada inserindo-se pontos de análise no modelo matemático SCBR, e ajustando-se valores de carga hidráulica aos pontos de análise até que a direção e velocidade do fluxo e o gradiente hidráulico fossem iguais aos valores tidos como referência para a área. Por sua vez, a calibração do modelo de transporte e transformação da área experimental E24 foi realizada com o ajuste do coeficiente de biodegradação do etanol e benzeno. Portanto, a biodegradação dos compostos foi ajustada através da variação do parâmetro coeficiente de decaimento de primeira ordem, coeficiente de biodegradação. Os ajustes foram realizados até que os comprimentos das plumas de etanol e benzeno fossem iguais aos comprimentos medidos em campo. A medição do comprimento da pluma foi feita com o auxílio da ferramenta ‘Inspetor de Polilinha’, que permite, através da criação de um gráfico, medir o comprimento da pluma. Os coeficientes de retardo para o etanol e benzeno foram calculados pelo modelo matemático a partir dos dados de entrada. A partir dos mapas das plumas de contaminantes obtidos com o modelo, verificou-se a coerência dos resultados.

### *Pluma do Etanol e Benzeno na Área Experimental E24*

Segundo Nunes (2006) verificou-se na área experimental, para o nível de profundidade 2,0 m, que entre 14 dias até 16 meses após o derramamento, as concentrações máximas do etanol aumentaram ao longo do tempo e a partir desse período diminuíram sucessivamente esgotando-se praticamente aos 32 meses. Verificou-se a partir da observação dos valores de concentração do etanol que a extensão máxima da pluma foi de aproximadamente 11 metros da fonte de contaminação aos 16 meses (NUNES, 2006).

A degradação dos compostos BTEX começou após a exaustão do etanol na área experimental (SCHNEIDER, 2005). Nunes (2006) afirma que entre 14 dias até 32 meses após o derramamento, para o nível de profundidade 2,0 m, os valores máximos observados para os compostos BTEX aumentaram ao longo do tempo e a partir deste período foi quando começou a ser observado a sua diminuição. A extensão máxima da pluma do benzeno foi observada aos 32 meses, a 28 m da fonte, e a partir dos 37 meses observou-se uma redução da pluma de 28 m para 22 m.

## Predição

Depois de completar a calibração, a análise de sensibilidade e verificação, o modelo pode ser usado para prever cenários futuros (EPA, 2007). A partir da variação de alguns parâmetros dos dados de entrada, utilizou-se o modelo matemático SCBR para fazer a previsão do comprimento das plumas de contaminantes de forma a considerar outras condições hidrogeológicas. Foi definido o tempo de 16 meses para leitura do comprimento da pluma do etanol, e 32 meses, para a pluma do benzeno. Estes valores foram adotados seguindo o tempo do comprimento máximo observado em campo. Escolheu-se medir as plumas para este período para que todos os cenários fossem padronizados na sua leitura. Para previsão da extensão das plumas, escolheu-se parâmetros hidrogeológicos relacionados ao fluxo de água subterrânea, à biodegradação dos compostos, ao retardo da pluma e à fração volumétrica de etanol no combustível.

Segundo Firta (2001), os comprimentos das plumas dos compostos aumentam com o aumento da velocidade e maior será o alongamento da pluma sob influência do etanol. Desta forma, decidiu-se variar tanto a velocidade do fluxo subterrâneo, de 1,0 a 100 m.ano<sup>-1</sup>, como também a fração volumétrica de etanol na gasolina (0%, 10%, 25% e 85%). Estas frações volumétricas de etanol foram escolhidas conforme utilizado no Brasil e nos EUA na gasolina comercial. Os processos químicos e biológicos têm a tendência de atenuar o espalhamento dos contaminantes e reduzir o tamanho da área contaminada (DOMENICO & SCHWARTZ, 1997). Os valores de meia-vida utilizados nas simulações de previsão do comprimento das plumas de etanol e benzeno, foram mais conservadores que àqueles utilizados no ajuste do modelo de transporte e transformação da área E24. Os valores adotados seguem o recomendado em CORSEUIL et. al. (2006), iguais a 1,0 ano e 0,30 ano, respectivamente, para o etanol e benzeno. Por sua vez, o retardo da pluma, decorrente da sorção dos compostos, ocorre em maior intensidade conforme a quantidade de matéria orgânica presente no solo. Assim, verificou-se a extensão da pluma de contaminantes em função da fração de carbono orgânico. A Tabela 2 apresenta de forma geral os parâmetros e os valores utilizados nas simulações de previsão.

Parâmetro		Valor	
Velocidade		1 – 10 – 30 – 100 m.ano <sup>-1</sup>	
Fração de Carbono Orgânico		0,01% - 0,1% - 1% - 10%	
Volume de Combustível		1000 L	
Fração Volumétrica de Etanol		0%	Gasolina Pura
		10%	E10
		25%	E25
		85%	E85
Tempo de meia-vida	Etanol	1,00 ano	
	Benzeno	0,30 ano	

## RESULTADOS

### Calibração do Modelo de Fluxo

Foi realizada a definição do problema a ser simulado e a entrada de dados no modelo matemático SCBR foi inicialmente realizada a partir da inserção das características hidrogeológicas da área experimental. Após esta etapa a fonte de contaminação foi inserida no domínio de simulação, assim como os poços piezométricos. Deste modo, fez-se a calibração do modelo de fluxo. As cargas hidráulicas foram ajustadas de forma que seus valores correspondessem à velocidade do fluxo e ao gradiente hidráulico iguais aos valores tido como referência da área experimental, que, segundo Corseuil et al. (2011), são, respectivamente, 3,12 m.ano<sup>-1</sup> e 0,018 m.m<sup>-1</sup>. A Figura 1 apresenta o mapa potenciométrico. O modelo matemático SCBR possui como ferramentas de auxílio na calibração do modelo uma análise gráfica e uma análise residual dos valores simulados e medidos de carga hidráulica (UFSC, 2015). A Tabela 2 apresenta os dados da análise residual da calibração.

Figura 1 – Mapa potenciométrico

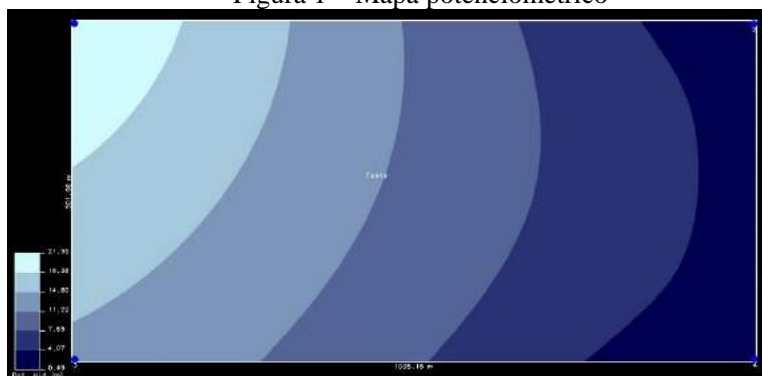


Tabela 2 – Análise Residual

Análise Estatística	
Amplitude	2,15E+01
Média Residual	3,90E-02
Desvio Padrão	1,99E-01
Média Residual Absoluta	1,60E-01
Soma dos Quadrados dos Resíduos	1,25E-1
Resíduo Mínimo	0,044
Resíduo Máximo	-0,24
Quociente (Desvio padrão/Amplitude)	0,93%

#### Calibração do Modelo de Transporte

A calibração do etanol e benzeno teve como objetivo ajustar os parâmetros da formulação matemática de transporte ao comprimento das plumas medidas em campo. Para isso, ajustou-se o coeficiente de decaimento de primeira ordem até que os comprimentos das plumas simuladas fossem iguais às medidas em campo. Desta forma, o coeficiente de biodegradação para o etanol que melhor representou esta condição é igual a 6,90 ano<sup>-1</sup>. A pluma do etanol foi determinada assumindo uma concentração mínima de detecção igual a 1 µg.L<sup>-1</sup>. Para o benzeno, O coeficiente de biodegradação que melhor se adequou a esta condição é igual a 0,05 ano<sup>-1</sup>. A pluma do benzeno foi determinada assumindo uma concentração mínima de detecção igual 5 µg.L<sup>-1</sup>, as regiões das plumas em concentração menores do que está foram desprezadas. A Figura 2 e 3 apresentam respectivamente, as plumas simuladas e os gráficos criados pela polilinha para medir as plumas.

Figura 2 – Plumias simuladas

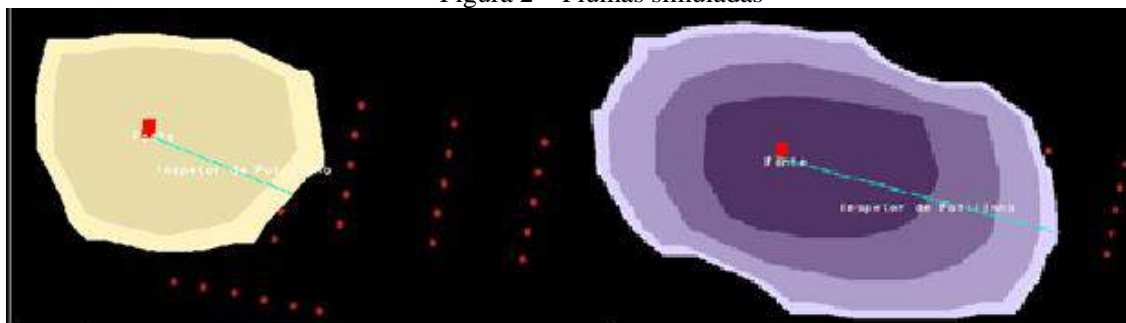
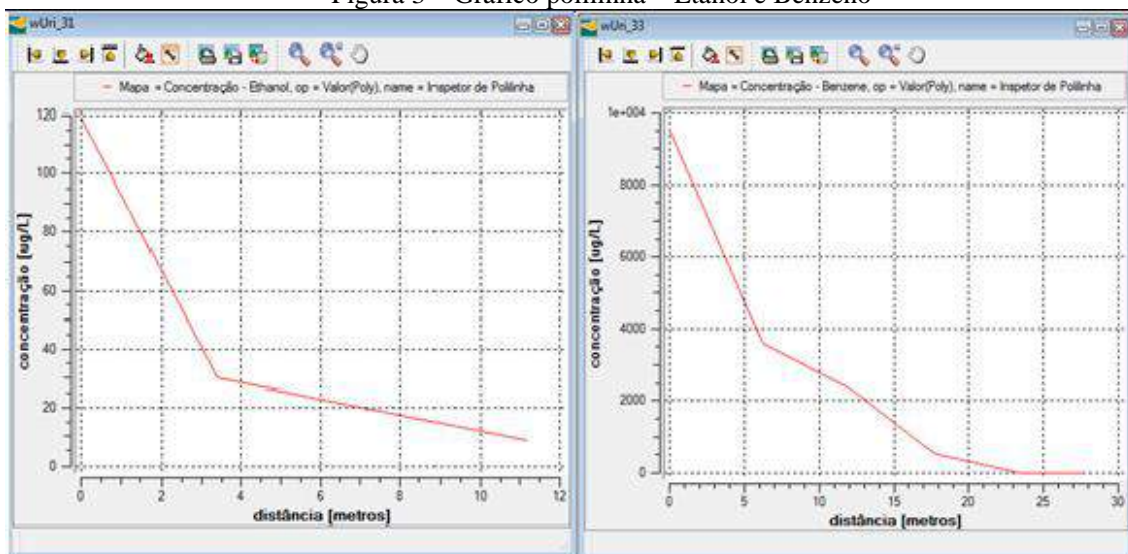


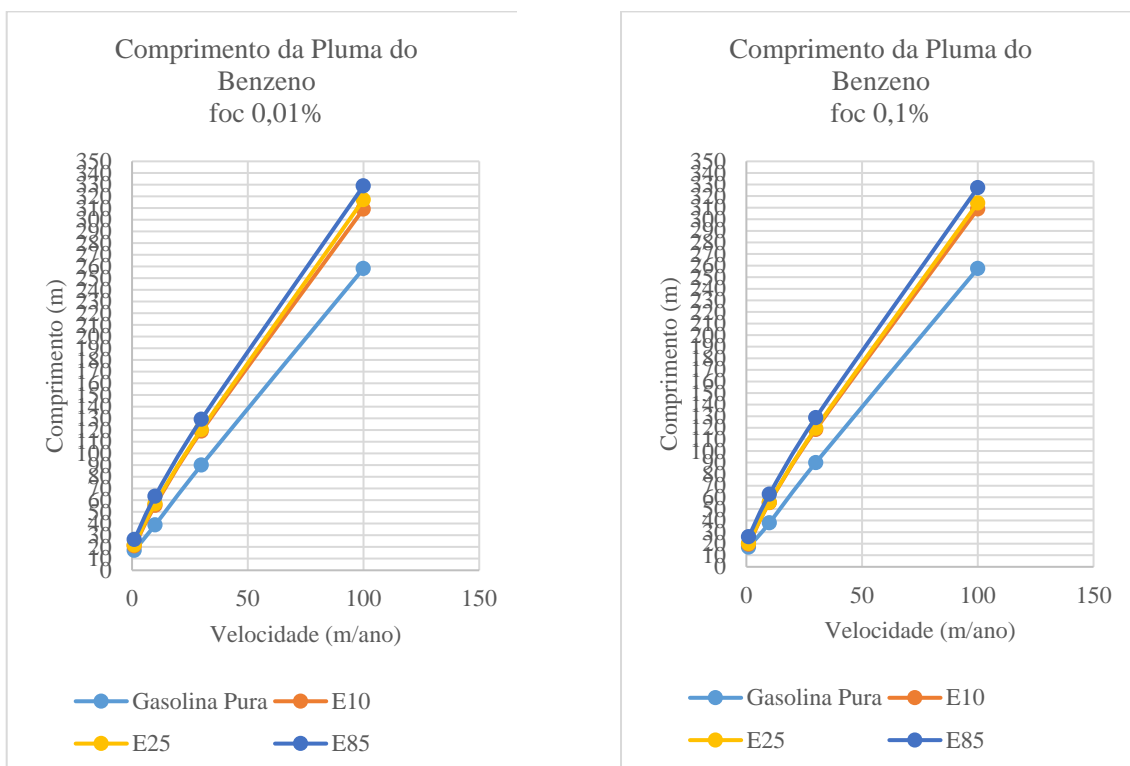


Figura 3 – Gráfico polilinha – Etanol e Benzeno

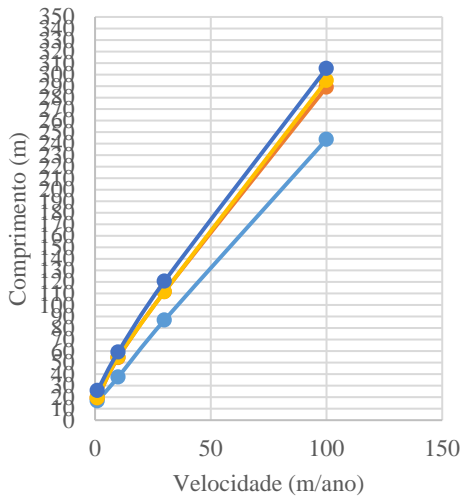


*Previsão do Comprimento das Plumãs de Etanol e Benzeno*

Após a calibração do fluxo de água subterrânea e a simulação das plumãs de etanol e benzeno da área experimental E24, utilizou-se o modelo matemático SCBR para fazer a previsão do comprimento das plumãs de contaminantes alterando-se os valores dos dados de entrada para considerar outras condições hidrogeológicas. Alterou-se a velocidade do fluxo através do valor de carga hidráulica, também foi variado o teor de carbono orgânico do solo e a fração volumétrica de etanol na gasolina. Ressaltando-se que o comprimento medido para a plumã do benzeno é para o tempo de 32 meses após o derramamento, e para a plumã do etanol, 16 meses.

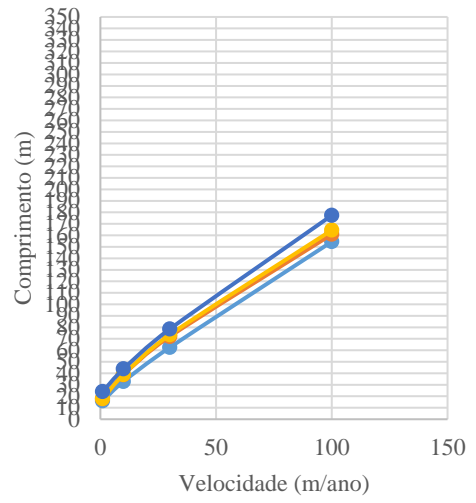


Comprimento da Pluma do Benzeno foc 1%



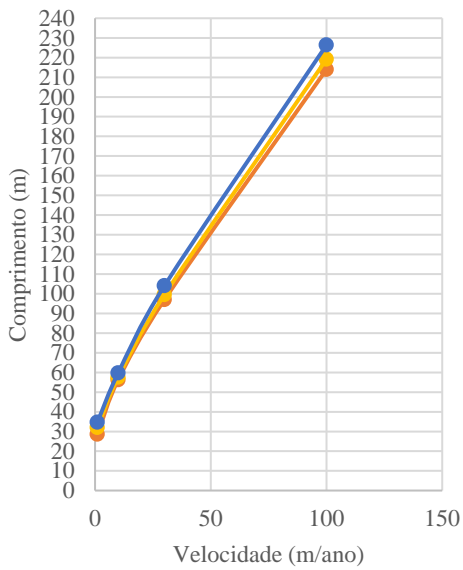
Gasolina Pura E10  
E25 E85

Comprimento da Pluma do Benzeno foc 10%



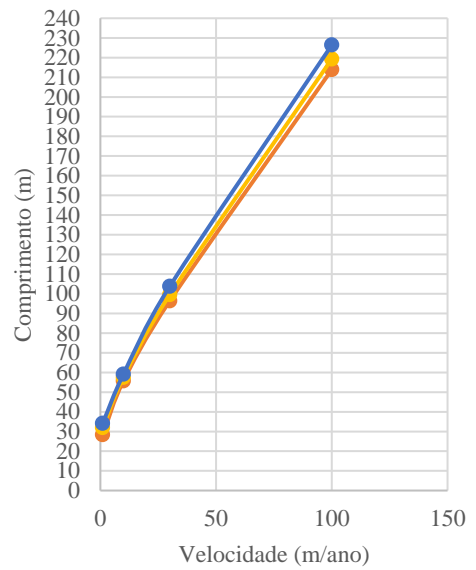
Gasolina Pura E10  
E25 E85

Comprimento da Pluma do Etanol foc 0,01%

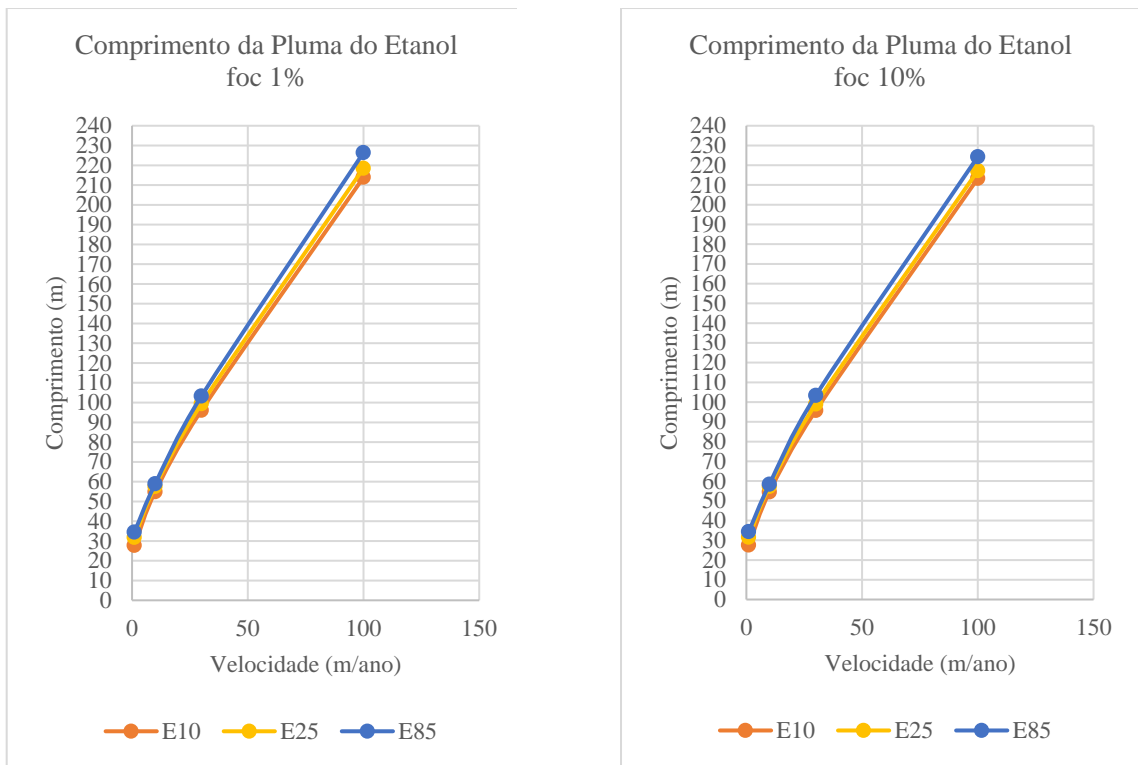


E10 E25 E85

Comprimento da Pluma do Etanol foc 0,1%



E10 E25 E85



De acordo com Firta (2001), os comprimentos das plumas dos compostos BTEX aumentam de acordo com a velocidade. Esta característica pode ser analisada com a elaboração dos ábacos. Observa-se que a velocidade do fluxo é determinante para o comprimento das plumas. Para os intervalos considerados, as curvas possuem característica praticamente linear. Este crescimento é observado para todas as condições de fração de carbono orgânico, como também, fração volumétrica de etanol. Observa-se que para velocidades de fluxo de baixa intensidade as plumas alcançam uma distância bastante significativa, todos superiores a 10,0 m. Supõem-se que, nestas situações a dispersão longitudinal através da difusão molecular apresenta uma atuação mais influente que a velocidade, pois a pluma está localizada numa região de baixo fluxo advectivo e, portanto, o transporte de massa ocorre através da migração do soluto de uma área de alta concentração para uma área de baixa concentração.

Também foi possível observar a influência do etanol na pluma do benzeno. Segundo CORSEUIL & FERNANDES (1999) em função de suas características físico-químicas, principalmente por ser um composto hidrofílico, o etanol poderá interferir na solubilidade dos compostos orgânicos em sistemas subsuperficiais, através do efeito cossolvência. Em todos os ábacos de comprimento da pluma do benzeno, é observado que quanto maior a fração volumétrica de etanol, maior será o comprimento da pluma do benzeno. Porém, a medida que cresce a quantidade de matéria orgânica no solo, a extensão das plumas de benzeno diminui. Assim como, também diminui a diferença entre as curvas das variações de etanol na gasolina. Este efeito é percebido a partir de 1% de foc, sendo que se torna evidente com 10%. Considerando que no Ábaco 1.3 (foc 1%) o comprimento máximo da pluma do benzeno para velocidade de 100 m.ano<sup>-1</sup> para gasolina com 85% de etanol foi de 305 m, e que para as mesmas condições, porém foc de 10%, no Ábaco 1.4, foi de 177 m, houve uma redução de 42%. Infere-se a isso, a diminuição do efeito cossolvência e o aumento da sorção do composto à matriz do solo.

## CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES

Este trabalho teve como objetivo a utilização do modelo matemático SCBR para prever o comprimento das plumas de etanol e benzeno em cenários específicos, bem como, elaborar ábacos para auxiliar a tomada de decisão em ações de gerenciamento de áreas contaminadas. A partir da calibração do modelo de fluxo e transporte da área experimental E24, fez-se a simulação das plumas de contaminantes para diversas condições hidrogeológicas. Ou seja, foram elaborados 64 cenários a partir das combinações dos parâmetros: velocidade do fluxo subterrâneo, fração de carbono orgânico

e fração volumétrica de etanol. Embora o trabalho apresente a limitação de prever a extensão das plumas para os cenários considerados e para o volume de gasolina derramado (1000 L), ele pode auxiliar numa estimativa acerca da migração das plumas de contaminação. O trabalho apresenta um material de apoio ao gerenciamento de áreas contaminadas, portanto, não tem a intenção e nem pode substituir a modelagem matemática.

De acordo com os resultados obtidos, conclui-se que a extensão das plumas de etanol e benzeno possui uma relação direta com a velocidade do fluxo, a qual é dependente da condutividade hidráulica, gradiente hidráulico e porosidade. No presente trabalho a variável hidrogeológica que mais influenciou na velocidade do fluxo foi a condutividade hidráulica, uma vez que, foi o dado de entrada utilizado para obter-se a velocidade desejada na simulação do cenário de previsão. Utilizou-se a porosidade da área experimental e o gradiente hidráulico foi o mesmo da calibração do modelo de fluxo.

Os ábacos construídos evidenciam a capacidade do etanol em aumentar a solubilidade do benzeno e, conseqüentemente, carregá-lo para uma distância maior da fonte. Devido a distância observada entre as curvas E10, E25 e E85 entre as curvas de Gasolina Pura, tornou-se perceptível a influência do etanol no comprimento da pluma do benzeno. Nos ábacos com baixo teor de carbono orgânico (0,01% e 0,1%) a influência do etanol é mais evidente. A presença do etanol é menor perceptível a medida que a fração de carbono orgânico cresce. Para valores maiores de foc (10%), além da distância entre as curvas de combustíveis diminuir, também é possível observar que de forma geral o comprimento da pluma do benzeno cai vertiginosamente. Por causa da queda da extensão em função do crescimento da fração de carbono orgânico, atribui-se este efeito à sorção do composto à matriz do solo.

Considerando as condições estudadas, o alongamento da pluma causado pelo etanol pode chegar até 63% do observado para os casos em que não há presença de etanol, ou seja, gasolina pura. Por outro lado, as curvas de etanol demonstram que o composto não sofre alteração com a variação da fração de carbono orgânico. Diferentemente do benzeno, que pode ter sua pluma diminuída em cerca de 42%, conforme fração volumétrica de etanol, quando comparado cenários de baixo e alto teor de carbono orgânico.

Para trabalhos futuros, sugere-se a elaboração de ábacos para os outros compostos BTEX (tolueno, etilbenzeno e xilenos) como também para as outras áreas experimentais. Assim como, a elaboração de ábacos considerando a variação de outros parâmetros hidrogeológicos, como por exemplo gradiente hidráulico. Por fim, recomenda-se também a elaboração de ábacos para comprimento de pluma utilizando outros modelos matemáticos.

## **BIBLIOGRAFIA**

AMERICAN METHANOL INSTITUTE. **Evaluation of the fate and transport of ethanol in the environment.** Malcom Pirnie, Inc., California. 1998.

ANDERSON, M. P. and WOESSNER, W. W., 1992. **Applied Groundwater Modeling. Simulation of flow and advective transport.** Academic Press, San Diego. 381 p.

ASTM – American Society for Testing and Materials. D 5490-9. **Standard Guide for Comparing Ground-Water Flow Model Simulations to Site-Specific Information.** American Society for Testing Materials. West Conshohocken. 2002<sup>a</sup>

ASTM – American Society for Testing and Materials. D5981-96. **Standard Guide for Calibrating a Groundwater Flow Model Application.** West Conshohocken, PA, 2008.

BARNETT et al, 2012. **Australian groundwater modelling guidelines.** Waterlines report, National Water Commission. Austrália. 2012.

BEDIENT, P.B.; RIFAI, H.S.; NEWELL, C.J. **Ground water contamination: transport and remediation.** New Jersey: Prentice Hall PTR, 1994. 542p.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas.** 2 ed. São Paulo: CETESB, 2001, 612p.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Relação de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo: dezembro de 2015. Disponível em: <http://areascontaminadas.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/45/2013/11/Texto-explicativo.pdf>. Acesso em: 10 de junho de 2016. 2015a.

CIMA. CONSELHO INTERMINISTERIAL DO AÇÚCAR E DO ÁLCOOL. **Resolução Nº1 de 04/03/2015**. Publicado no Diário Oficial em 06/03/2015

BRASIL. CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução Nº 420, de 30 de dezembro de 2009. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 15 de maio de 2016.

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

CORSEUIL, H. X.; HUNT, C. S.; DOS SANTOS, R. C. F.; ALVAREZ, P. J. J. **The influence of the gasoline oxygenate ethanol on aerobic and anaerobic BTX biodegradation**. Water Research. V. 32(7), p.2065-2072, 1998.

CORSEUIL, H. X.; SCHNEIDER, M. R.; ROSÁRIO, M.; MALISKA, C. Solução corretiva baseada no risco (SCBR): modelo matemático de tomada de decisão para o gerenciamento ambiental de águas subterrâneas contaminadas. In: XIV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. Curitiba. **Anais do 14º Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas**. São Paulo: ABAS, 2006. p. 1-14.

CORSEUIL, H. X.; MONIER, A. L.; FERNANDES, M.; SCHNEIDER, M. R.; NUNES, C. C.; ROSARIO, M.; ALVAREZ, P. J. J. BTEX Plume Dynamics Following an Ethanol Blend Release: Geochemical Footprint and Thermodynamic Constraints on Natural Attenuation. **Environmental Science & Technology**, v.45, p. 3422 – 3429, 2011.

CORSEUIL, H. X.; FERNANDES, M. Co-solvency effect in aquifers contaminated with ethanol-amended gasoline. In: Fifth international In situ and On-site Bioremediation Symposium, 1999, San Diego, EUA. Natural Attenuation of Chlorinated Solvents, Petroleum Hydrocarbons, and other Organic Compounds: **Anais do The Fifth international In Situ and On-Site Bioremediation Symposium**. Columbus: Battelle Press, 1999. p. 135-140.

CORSEUIL, H. X.; MARINS, M. D. **Efeitos Causados Pela Mistura de Gasolina e Álcool em Contaminações de Águas Subterrâneas**. Rio de Janeiro, Boletim Técnico da PETROBRAS, 1998.

DOMENICO, P. A. & SCHWARTZ, F.W. **Physical and Chemical Hydrogeology**. 2nd New York, NY: Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1997. 506p.

EPA, 2007. Technical Guidance Manual for Ground Water Investigations. Chapter 14. November 2007. Disponível em <[http://www.epa.ohio.gov/Portals/28/documents/TGM-14\\_final1107W.pdf](http://www.epa.ohio.gov/Portals/28/documents/TGM-14_final1107W.pdf)>. Acesso em 04 de junho de 2016.

FERNANDES, M. **Atenuação da Contaminação de Aquífero submetido a derramamento de gasolina**. Tese de Doutorado. Florianópolis: UFSC / Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, 2002.

FETTER, C. W. **Applied Hydrogeology**. 3ª. ed. New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 1994. 691 p.

FIRTA, I. N. **Extensão de plumas em aquíferos contaminados por derramamento de gasolina sob influência de etanol**. 2001. 88p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental – Universidade Federal de Santa Catarina.

GROVES, F.R. Effect of cosolvents on the solubility of hydrocarbons in water. **Environmental Science and Technology**, v. 22, n. 3, p. 282-286, Mar. 1988.

NEWELL, C.J., S.D. ACREE, R.R. ROSS, and S.G. HULING. **Light Nonaqueous Phase Liquids**. EPA Groundwater Issue, EPA/540/S-95/500. July 1995.

LANE, J. **Biofuels Mandates Around the World: 2015**. Biofuels Digest. Disponível em <<http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2014/12/31/biofuels-mandates-around-the-world-2015/>>. Acesso em 28 de abril de 2016.

MERCER, J.W., and COHEN, R.M. A review of immiscible fluids in the subsurface -properties, models, characterization and remediation: **Journal of Contaminant Hydrology**, 1990, v.6, p. 107-163.

MANDLE, R. J. Groundwater Modeling Guidance. Ground Water Modeling Program. Michigan, p. 55. 2002.

MÜLLER, C. C. **Investigações forenses e a previsão da idade da fonte em áreas contaminadas por gasolina com etanol**. Florianópolis. 2013. 95p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental – Universidade Federal de Santa Catarina.

NUNES, C. C. Dinâmica da variação dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos em águas subterrâneas impactadas por derramamentos de gasolina com etanol. Florianópolis. 2006. 244p. Tese de Doutorado em Engenharia Ambiental – Universidade Federal de Santa Catarina.

SCHNEIDER, M. R. Intemperismo de fontes de contaminação em aquíferos impactados por derramamentos de gasolina e álcool e a influência sobre o risco à saúde humana. Florianópolis. 2005. 182p. Tese de Doutorado em Engenharia Ambiental – Universidade Federal de Santa Catarina.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC. **SCBR – Solução Corretiva Baseada no Risco: Manual de Referências Técnicas**. Versão 3.1. Florianópolis: 2015. 125p.

USDE. UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY. Ethanol. Disponível em <<http://www.afdc.energy.gov>>. Acesso em 22 de setembro de 2015.

YACOBUCCI, B. D. **Fuel Ethanol: Background and Public Policy Issues**. Congressional Research Service Report RL33290. Washington D. C., 2007.