

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

IOANA NICOLETA FIRTA

EXTENSÃO DE PLUMAS EM AQÜÍFEROS CONTAMINADOS POR
DERRAMAMENTOS DE GASOLINA SOB INFLUÊNCIA DE ETANOL

Dissertação apresentada ao Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, para obtenção do título de Mestre em Ciências em Engenharia Ambiental na área de Tecnologia do Saneamento Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil

Florianópolis, fevereiro de 2001

**EXTENSÃO DE PLUMAS EM AQUÍFEROS CONTAMINADOS POR
DERRAMAMENTOS DE GASOLINA SOB INFLUÊNCIA DE ETANOL.**

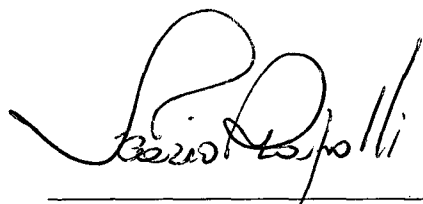
IOANA NICOLETA FIRTA

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós - Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL

na Área de Tecnologias de Saneamento Ambiental

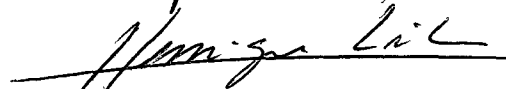
Aprovado por:



Prof. Flávio Rubens Lapolli, Dr.
(Coordenador)



Prof. Pedro Além Sobrinho, Dr.



Prof. Henrique de Melo Lisboa, Dr.



Prof. Henry Xavier Corseuil, Dr.
(Orientador)

FLORIANÓPOLIS, SC – BRASIL
FEVEREIRO/2001

Agradecimentos

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos as todas pessoas que contribuíram no desenvolvimento deste trabalho.

Em especial gostaria agradecer ao Professor e Orientador Dr. Henry Havier Corseuil pelo apoio, criticas e sugestões indispensáveis para a concretização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Cientifico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

Aos colegas Marilda, Luciana e Marcio do Laboratório Integrado do Meio Ambiente (LIMA), pela grande contribuição prestada.

Ao professor Dr. Péricles Alves Medeiros pelo seu apoio e orientação.

Ao meu marido Paulo Afonso Foes, minha filha Laura Maria, pelo apoio e companheirismo nos mais difíceis momentos enfrentados na realização deste trabalho e em especial ao meu filho João Gabriel que nasceu durante a realização deste trabalho.

À minha mãe e meus sogros, e minhas cunhadas pelo apoio moral e espiritual.

Sumário

AGRADECIMENTOS	2
SUMÁRIO	3
RELAÇÃO DE FIGURAS	6
RELAÇÃO DE TABELAS	8
RESUMO	10
ABSTRACT	11
CAPÍTULO 1	12
1.1 - Introdução	12
1.2 - Objetivos	12
CAPÍTULO 2	13
Revisão Bibliográfica	13
2.1 – Generalidades	13
2.2 – Classificação das formações e aquíferos	14
2.3 – Características dos solos	16
2.4 – Propriedades físico-químicas dos contaminantes	20
2.5 – Movimento e separação de hidrocarbonetos de petróleo em água subterrânea	21
2.6 – Processos de transporte	25
2.7 – Biodegradação de compostos hidrocarbonetos monoaromáticos em água subterrânea	29
2.8 – Influência do etanol na biodegradação de compostos hidrocarbonetos monoaromáticos	33
2.9 – Extensão das plumas de contaminação	36

2.10 – Modelos de simulação: aplicação e limitações	42
CAPÍTULO 3	48
Materiais e Métodos	48
3.1 – Metodologia	48
3.2 – Dados experimentais do microcosmo	48
3.3 – Dados experimentais de campo	49
3.4 – Área experimental	50
3.5 – Procedimento de cálculo	51
CAPÍTULO 4	54
Resultados e Discussão	54
4.1 – Calibragem do modelo	54
4.2 – Degradação do Etanol	55
4.3 – Influência do Etanol na degradação dos compostos BTEX	55
4.4 – Influência da velocidade do escoamento subterrâneo sobre os comprimentos das plumas	65
CAPÍTULO 5	75
Conclusões e Recomendações	75
5.1 – Conclusões	75
5.2 – Recomendações	77
CAPÍTULO 6	79
Referências Bibliográficas	79
ANEXOS	83
Anexo 1. – Dados de entrada	83
Anexo 1.1. – Dados de entrada do benzeno	83
Anexo 1.2. – Dados de entrada do tolueno	84
Anexo 1.3. – Dados de entrada do etilbenzeno	84

Anexo 1.4. – Dados de entrada do m,p-Xileno	85
Anexo 1.5. – Dados de entrada do o-Xileno	85
Anexo 1.6. – Dados de entrada do etanol	86
Anexo 1.7. – Dados de entrada para brometo de potássio	86
Anexo 2. – Composições moleculares da gasolina pura	87

Relação de Figuras

FIGURA 1 - A DISTRIBUIÇÃO DA ÁGUA NO SOLO (FILL e MINE, 1989)	16
FIGURA 2 - CURVAS GRANULOMÉTRICAS CARACTERÍSTICAS DE DIFERENTES TIPOS DE SOLO (FILL e MINE, 1989).....	18
FIGURA 3 - DIAGRAMA DA TEXTURA DO SOLO (FILL e MINE, 1989).....	19
FIGURA 4 - ZONEAMENTO DA ÁGUA SUBTERRÂNEA, RESULTANTE DO USO PREFERENCIAL DE RECEPTORES DE ELÉTRONS (KELLEY, 1996).....	33
FIGURA 5 - FORMATOS DE PLUMAS VARIÁVEIS NO TEMPO (T) EM ANOS, EM FUNÇÃO DE DIFERENTES PADRÕES DE CAMADAS (DOMENICO E SCHWARTZ, 1997).	39
FIGURA 6 - VARIAÇÃO DOS FORMATOS DE PLUMAS EM FUNÇÃO DA DISPERSIVIDADE LONGITUDINAL E TRANSVERSAL (DOMENICO E SCHWARTZ, 1997).....	40
FIGURA 7 - VARIAÇÃO DOS FORMATOS DE PLUMAS EM FUNÇÃO DA MEIA VIDA DA REAÇÃO CINÉTICA (DOMENICO E SCHWARTZ, 1997).....	40
FIGURA 8 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA EVOLUÇÃO DO COMPRIMENTO DA PLUMA DEVIDO À FORMAÇÃO DE RETARDAMENTO NA BIODEGRADAÇÃO DE BTEX INDUZIDO PELA PRESENÇA DE ETANOL (AMERICAN METHANOL INSTITUTE, 1998).....	41
FIGURA 9 – TELA DE ENTRADA DE DADOS DO MODELO “BIOSCREEN”	45
FIGURA 10 – ILHA DE SANTA CATARINA – LOCALIZAÇÃO DA ÁREA EXPERIMENTAL .	51
FIGURA 11 – PROLONGAMENTO DA PLUMA DEVIDO AO COMPRIMENTO DE “LAG” EM FUNÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO ETANOL (KAVANAUGH, 1999).....	56
FIGURA 12 – EVOLUÇÃO DA PLUMA DE CONTAMINAÇÃO DO BENZENO	58
FIGURA 13 – EVOLUÇÃO DA PLUMA DE CONTAMINAÇÃO DO TOLUENO	59
FIGURA 14 – EVOLUÇÃO DA PLUMA DE CONTAMINAÇÃO DO ETILBENZENO	60
FIGURA 15 – EVOLUÇÃO DA PLUMA DE CONTAMINAÇÃO DO m,p-XILENO	61
FIGURA 16 – EVOLUÇÃO DA PLUMA DE CONTAMINAÇÃO DO o-XILENO	62
FIGURA 17 – INFLUÊNCIA DO ETANOL SOBRE O COMPRIMENTO DA PLUMA DE CONTAMINAÇÃO DO BENZENO	63
FIGURA 18 – INFLUÊNCIA DO ETANOL SOBRE O COMPRIMENTO DA PLUMA DE CONTAMINAÇÃO DO TOLUENO	63
FIGURA 19 – INFLUÊNCIA DO ETANOL SOBRE O COMPRIMENTO DA PLUMA DE CONTAMINAÇÃO DO ETILBENZENO	64

FIGURA 20 – INFLUÊNCIA DO ETANOL SOBRE O COMPRIMENTO DA PLUMA DE CONTAMINAÇÃO DO m,p-XILENO	64
FIGURA 21 – INFLUÊNCIA DO ETANOL SOBRE O COMPRIMENTO DA PLUMA DE CONTAMINAÇÃO DO o-XILENO	65
FIGURA 22 – VARIAÇÃO DO COMPRIMENTO DA PLUMA DO BENZENO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE ÁGUA SUBTERRÂNEA.....	72
FIGURA 23 – VARIAÇÃO DO COMPRIMENTO DA PLUMA DO TOLUENO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE ÁGUA SUBTERRÂNEA.....	72
FIGURA 24 – VARIAÇÃO DO COMPRIMENTO DA PLUMA DO ETILBENZENO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE ÁGUA SUBTERRÂNEA	73
FIGURA 25 – VARIAÇÃO DO COMPRIMENTO DA PLUMA DO m,p- XILENO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE ÁGUA SUBTERRÂNEA SEM ETANOL	73
FIGURA 26 – VARIAÇÃO DO COMPRIMENTO DA PLUMA DO o-XILENO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE ÁGUA SUBTERRÂNEA.....	74

Relação de Tabelas

TABELA 1 - VALORES TÍPICOS DE POROSIDADE PARA DIFERENTES MATERIAIS (DOMENICO & SHWARTZ, 1997)	20
TABELA 2 - CLASSIFICAÇÃO DOS SOLOS EM FUNÇÃO DO TAMANHO DAS PARTICULAS (TODD, 1980)	21
TABELA 3 - VALORES DO COEFICIENTE K_{oc} PARA OS COMPOSTOS BTEX (WIEDEMEIER, 1995)	23
TABELA 4 - PARÂMETROS HIDROLÓGICOS TÍPICOS PARA DIFERENTES MATERIAIS DE AQUÍFEROS (SCHNOOR, 1996)	26
TABELA 5 - VALORES EMPÍRICOS DO COEFICIENTE LONGITUDINAL α EM FUNÇÃO DA ESCALA EXPERIMENTAL EM MEIOS POROSOS NÃO CONSOLIDADOS (SCHNOOR, 1996)	29
TABELA 6 - RESPIRAÇÃO AERÓBIA E ANAERÓBIA ENVOLVIDA NO METABOLISMO MICROBIANO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS (AMERICAN METHANOL INSTITUTE, 1998)	34
TABELA 7 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ETANOL (AMERICAN METHANOL INSTITUTE, 1998)	37
TABELA 8 - CRESCIMENTOS ESPERADOS NO COMPRIMENTO DE PLUMAS DE BENZENO (AMERICAN METHANOL INSTITUTE, 1998)	44
TABELA 9 - MODELOS DE TRANSPORTE E BIODEGRADAÇÃO (KELLEY et al., 1996)	49
TABELA 10 - VALORES DA TAXA DE DEGRADAÇÃO OBTIDOS EM MICROCOSMOS	51
TABELA 11 - TAXAS DE DEGRADAÇÃO CORRIGIDAS COM BROMETO (CORSEUIL et al., 2000)	51
TABELA 12 - DENSIDADE DOS COMPOSTOS BTEX PRESENTES NA GASOLINA E NO ETANOL (WIEDEMEIER, 95)	56
TABELA 13 - DETERMINAÇÃO DO FATOR DE RETARDO PARA OS DEMAIS COMPOSTOS	57
TABELA 14 - EVOLUÇÃO DA PLUMA DO ETANOL	57
TABELA 15 - DETERMINAÇÃO DOS COMPRIMENTOS DE "LAG" DOS COMPOSTOS BTEX	58
TABELA 16 - COMPRIMENTOS DE PLUMA CORRESPONDENTES À CONCENTRAÇÃO LIMITE DO ETANOL $C = 100$ mg/L	68
TABELA 17 - VARIAÇÃO DO COMPRIMENTO DA PLUMA DO BENZENO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA	68

TABELA 18 – ALONGAMENTO DA PLUMA DO BENZENO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA	69
TABELA 19 – VARIAÇÃO DO COMPRIMENTO DA PLUMA DO TOLUENO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA.....	69
TABELA 20 – ALONGAMENTO DA PLUMA DO TOLUENO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA	70
TABELA 21 – VARIAÇÃO DO COMPRIMENTO DA PLUMA DO ETILBENZENO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA	70
TABELA 22 -ALONGAMENTO DA PLUMA DO ETILBENZENO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA.....	71
TABELA 23 – VARIAÇÃO DO COMPRIMENTO DA PLUMA DO m,p-XILENO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA	72
TABELA 24 – ALONGAMENTO DA PLUMA DO m,p-XILENO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA.....	72
TABELA 25 – VARIAÇÃO DO COMPRIMENTO DA PLUMA DO o-XILENO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA.....	72
TABELA 26 – ALONGAMENTO DA PLUMA DO o-XILENO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA	73
TABELA 27 – COMPOSIÇÕES MOLECULARES DA GASOLINA PURA (FERNANDES, 1997) ...	91

Resumo

A presente dissertação teve por objetivo a avaliação dos comprimentos de pluma de contaminação dos compostos: BTEX -benzeno (B), tolueno (T), etilbenzeno (E) e xileno (X), na presença do etanol, para dados experimentais de campo, e a análise do deslocamento e comprimentos da pluma BTEX em função de variações no parâmetro hidrogeológico velocidade do escoamento subterrâneo.

Foi avaliado, através da aplicação do modelo de simulação Bioscreen, o efeito da presença de etanol misturado à gasolina, como é o caso da gasolina comercializada no Brasil, determinando-se o retardamento na biodegradação dos compostos BTEX devido à presença deste composto, que atua como inibidor do processo de atenuação natural. Avaliou-se, a partir dos resultados das simulações, o alongamento das plumas de contaminação dos compostos BTEX, determinando-se a influência do etanol no processo.

Foram utilizados como dados de entrada para as simulações, parâmetros obtidos em área experimental. Os resultados obtidos foram comparados a resultados de estudos semelhantes realizados por outros pesquisadores, avaliando-se os fatores intervenientes.

Avaliou-se também a influência da velocidade do escoamento subterrâneo sobre os comprimentos das plumas, através do modelo de simulação, utilizando-se velocidades entre 0,15 m/ano e 50 m/ano.

Abstract

The aim of this thesis is to evaluate the lengths of plumes of contamination of BTEX compounds in the presence of ethanol, for experimental field data, and to analyze the movement and lengths of BTEX plumes in function of variations in the hydrogeological parameter seepage velocity.

Through the application of the Bioscreen simulation model, the effect of the presence of ethanol mixed to gasoline, as in the case of the Brazilian commercial gasoline, was evaluated, determining the delay in the biodegradation of the BTEX compounds, due to the presence of that compound, which acts as an inhibitor of the natural attenuation process. From the results of the simulations was evaluated the extension of the contamination plumes of the BTEX compounds and determined the influence of ethanol in the process.

Parameters obtained in an experimental area were used as input for the simulations. The results were compared to results obtained in similar studies by other researches, evaluating the intervenient factors.

The influence of the seepage velocity on the plume lengths was also evaluated, through the simulation model, for velocities between 0,15 m/year and 50 m/year.

Capítulo 1

1.1 - Introdução

No Brasil, existe um grande número de postos de abastecimento de combustíveis que apresentam vazamentos de gasolina de seus tanques de armazenamento, o que é motivo para preocupação, pois os impactos sobre os recursos hídricos subterrâneos podem comprometer a qualidade e por consequência a disponibilidade de água para fins de abastecimento, irrigação, e outros. Particularmente no Estado de São Paulo, onde cerca de 70% de água de abastecimento deriva de aquíferos subterrâneos (CORSEUIL e ALVAREZ, 1996), este problema pode alcançar graves proporções.

Os hidrocarbonetos de petróleo são suscetíveis a uma variedade de processos de biodegradação que podem transformar os contaminantes do petróleo em dióxido de carbono e água. Estes processos de degradação ocorrem sob condições aeróbias e podem efetivamente remediar águas subterrâneas contaminadas, sem a intervenção humana.

A presença do etanol na gasolina tem influência sobre a degradação dos compostos de hidrocarbonetos monoaromáticos de petróleo, sendo o etanol preferencialmente degradado, exercendo elevada demanda de oxigênio, o que induz condições anaeróbias, inibindo a degradação dos hidrocarbonetos aromáticos de petróleo (POWERS et al., 2000).

O presente estudo procura analisar o efeito do etanol, misturado à gasolina em uma proporção de 24%, no meio subterrâneo, e avaliar os efeitos deste composto sobre a degradação das plumas do contaminante BTEX sob condições locais específicas.

1.2 - Objetivos

Os objetivos da presente dissertação são avaliar os comprimentos de pluma de contaminação dos compostos BTEX na presença do etanol, para dados experimentais de campo, e analisar os comprimentos da pluma BTEX em função de variações no parâmetro hidrogeológico *velocidade de escoamento subterrâneo*.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 – Generalidades

O vazamento de gasolina ou outros derivados hidrocarbonetos de petróleo de tanques de armazenamento subterrâneo ou oleodutos representa a maior fonte de contaminação de águas subterrâneas na atualidade. Os hidrocarbonetos de petróleo e seus derivados são formados por carbono e hidrogênio, e derivam de óleo bruto, gás natural ou carvão (DOMENICO e SCHWARTZ, 1997). Os compostos mais importantes encontrados nos hidrocarbonetos de petróleo são: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno. Estes compostos são comumente denominados BTEX¹, e são extremamente tóxicos e solúveis em água.

No Brasil, existe um grande número de postos de abastecimento de combustíveis que apresentam vazamentos de gasolina de seus tanques de armazenamento, o que é motivo para preocupação, pois os impactos sobre os recursos hídricos subterrâneos podem comprometer a qualidade e por consequência a disponibilidade de água para fins de abastecimento, irrigação, e outros. Particularmente no Estado de São Paulo, onde cerca de 70% de água de abastecimento deriva de aquíferos subterrâneos (CORSEUIL e ALVAREZ, 1996), este problema pode alcançar graves proporções.

Os compostos BTEX são substâncias perigosas para a saúde, e podem afetar o sistema nervoso central dos seres humanos e animais: o benzeno pode até mesmo causar leucemia. Este composto é considerado o mais tóxico dentre os constituintes da gasolina. Seu padrão de potabilidade tem como limite superior uma concentração de 10 µg/l, de acordo com normas do Ministério da Saúde (CONAMA², 1992). Sob a influência da gravidade, os hidrocarbonetos de petróleo penetram no subsolo na forma de líquidos de fase não aquosa - NAPL³. Nesta fase, os compostos encontram-se em estado de solvente puro. Conforme sua

¹ BTEX = sigla de B-benzeno, T- tolueno, E-etilbenzeno e X-xileno

² CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

³ NAPL - da nomenclatura original em inglês, “non aqueous phase liquid”.

densidade, os NAPLs estão divididos em *líquidos leves na fase não-aquosa* - LNAPLs⁴, que são compostos com densidades menores do que água, e *líquidos densos na fase não-aquosa* - DNAPLs⁵, compostos com densidades maiores do que a da água.

O processo de contaminação dos DNAPL é muito mais complexo do que o dos LNAPL, os quais permanecem na superfície da água, enquanto que os DNAPLs penetram no solo, deslocando a água, pois têm maior densidade, e acumulam-se em unidades de baixa permeabilidade, a partir da onde escoam, por sobre as superfícies menos permeáveis (DOMENICO e SCHWARTZ, 1997). Em função destas características do processo de contaminação, é importante estudar as características físicas dos materiais granulares, com a argila e as areias, e das rochas do subsolo.

2.2 – Classificação das formações e aquíferos

As formações subterrâneas são classificadas segundo suas características hidráulicas, geológicas e de confinamento. Com respeito às suas propriedades hidráulicas, as formações subsuperficiais são classificadas em (OGINK, 1995):

- Aquíferos:** camadas armazenadoras de água, nas quais a porosidade e o tamanho dos poros é suficientemente grande para permitir o transporte de água;
- Aquitardos:** camadas menos permeáveis, que não tem capacidade para conduzir a água na direção horizontal, mas permitem o escoamento vertical;
- Aquícludes:** camadas impermeáveis que contem água, mas não têm capacidade para transmiti-la em quantidades significativas;
- Aquífugos:** rochas impermeáveis que não contêm e não podem transmitir água. (por exemplo, as camadas de granito).

Existem dois tipos de aquíferos: os consolidados e os não consolidados. Os aquíferos consolidados consistem em rochas sólidas permeadas com fendas e fissuras ao longo das quais a água escoam. Os aquíferos não consolidados são constituídos por materiais granulares não cimentados - a água e outros fluidos escorrem através dos interstícios existentes ao longo destes materiais (FREEZE e CHERRY, 1979).

Dependendo da presença ou ausência do nível freático, os aquíferos são classificados em confinados e não confinados. Os aquíferos não confinados são caracterizados pelas variações do nível freático - a ascensão e queda do nível freático guarda correspondência com

⁴ LNAPL -da nomenclatura original em inglês, "light non aqueous phase liquid"

⁵ DNAPL -da nomenclatura original em inglês, "dense non aqueous phase liquid".

as variações do volume de água armazenada no aquífero. Através de medições de níveis freáticos nos poços existentes em uma dada área de estudo, são preparados mapas de superfícies freáticas e perfis do nível freático, úteis na estimativa das disponibilidades hídricas, sua distribuição e movimento (TODD, 1980). Os aquíferos confinados, também denominados aquíferos artesianos, ocorrem em regiões nas quais a água subterrânea se encontra confinada, sob uma pressão superior à pressão atmosférica, devido à existência de uma camada relativamente menos permeável sobre uma camada permeável. A área que abastece um aquífero confinado é denominada área de recarga (VAN DEN AKKER, 1994).

Seguindo o perfil do subsolo, representado esquematicamente na Figura 1, encontra-se, a partir da superfície, duas zonas principais: a zona de aeração e a zona saturada. A primeira se subdivide em três regiões (PINTO, 1976): zona não saturada, franja capilar e zona saturada. A zona saturada se encontra abaixo da franja capilar, com seus poros e fissuras saturados com água. Acima da franja capilar, se encontra a zona não saturada, na qual os poros e fissuras são parcialmente saturados com água. A zona não saturada e a franja capilar estão formando zona vadosa. O limite entre a zona vadosa e a zona saturada é definido como lençol freático. Os processos geológicos produzem aquíferos com grandes variações nas suas características hidráulicas e geoquímicas. Devido às não uniformidades dos aquíferos (pois o tamanho dos grãos do material componente dos aquíferos varia), o fluxo de água através da superfície é de difícil previsão.

Quando os espaços vazios do solo atingem a saturação por NAPLs, o NAPL excedente migra até atingir a franja capilar. Se sua densidade é menor do que a da água, é possível formar poços acima da franja capilar. Se a densidade for maior do que a da água, continua a penetrar no solo, até atingir uma barreira impermeável. Para o estudo do processo de contaminação da água subterrânea com produtos de petróleo, é necessário conhecer os fatores que afetam a acumulação e o transporte dos contaminantes. Parte dos contaminantes está dissolvida na água subterrânea, e outros dissolvidos na fase gasosa existente nos espaços vazios do solo, que se espalham antes de serem dissolvidos na água subterrânea.

Os contaminantes também podem ser transportados em fase de NAPL, flutuando no lençol freático, presos entre os espaços intersticiais das partículas do solo em zonas saturadas ou não saturadas, que permanecem nas fraturas das rochas ou absorvidos pelas partículas coloidais em movimento, ou formar complexos com moléculas de matéria orgânica presente na água, e transportados através destas partículas ou complexos (NRC, 1997).

Dentre os fatores mais importantes a influenciar o transporte dos contaminantes no solo estão as características do solo através do qual contaminante migra, definidas pela classe

do solo e granulometria, sua porosidade, permeabilidade e área superficial, i.e., suas características físicas, sobre as quais se discorre na próxima seção.

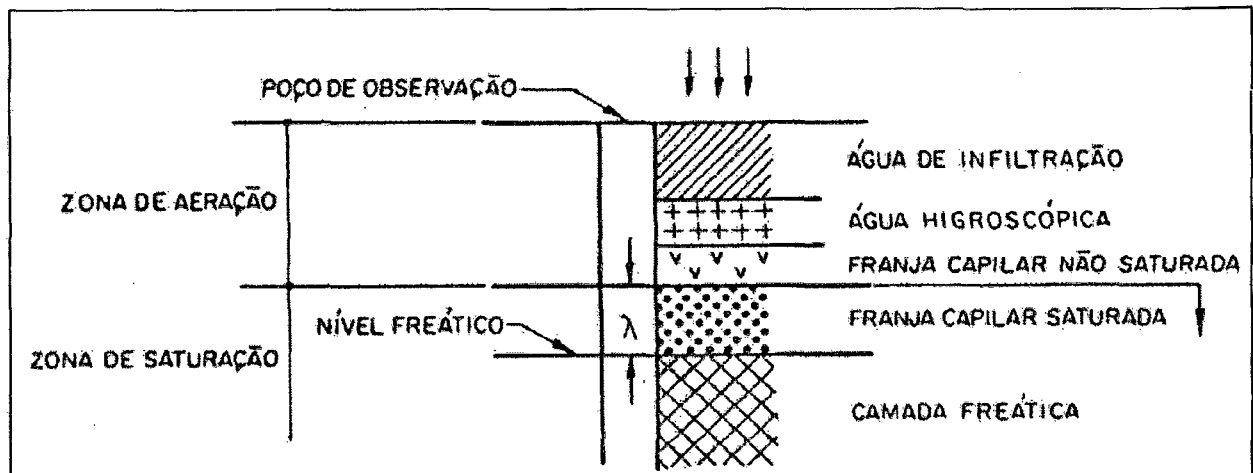


FIGURA 1 - A DISTRIBUIÇÃO DA ÁGUA NO SOLO (FILL e MINE, 1989)

2.3 – Características dos solos

A porosidade e a permeabilidade de solo representam as mais importante propriedades em qualquer estudo de água subterrânea.

2.3.1 – Porosidade e porosidade efetiva

A porosidade é a razão entre os volumes de espaços vazios e o volume total do solo. É representada como porcentagem (fração decimal), podendo variar de zero ou aproximadamente zero até mais de 60%. A Tabela 1, mostra, para alguns materiais, valores típicos de porosidade. Pode-se observar que a porosidade aumenta à medida que o tamanho das partículas aumenta. Se o aquífero for formado por material não consolidado, a porosidade é determinada pela distribuição do tamanho, grau de compactação e forma das partículas. Em rochas, a porosidade depende da extensão, espaçamento e padrão das fraturas. A porosidade efetiva representa o volume dos poros disponíveis para o transporte da água, dividido pelo volume total do solo.

2.3.2 - Permeabilidade

A permeabilidade do solo representa sua capacidade de escoamento, melhor definida como a capacidade do solo de transmitir fluido sob a influência de um gradiente de pressão. A permeabilidade de um solo depende do tamanho de seus grãos (FREEZE e CHERRY, 1979). As dimensões das partículas constituintes dos solos granulares são representadas graficamente pela curva de distribuição granulométrica, que é a curva de permanência do diâmetro

equivalente dos grãos do solo (como ilustra a Figura 2). A textura de solo é definida por um ou mais diâmetros equivalentes (d_e), que correspondem a uma certa porcentagem na curva granulométrica: conforme na Figura 2, tem-se d_{10} e d_{90} (usa-se, especialmente nos Estados Unidos, os diâmetros d_{10} e d_{60}). O diâmetro equivalente representa o diâmetro de uma esfera com mesmo volume que o grão do solo. A Tabela 2 mostra uma classificação dos três tipos básicos de solos (areia, silte e argila), em função do tamanho de suas partículas. A Figura 3 mostra o diagrama de textura dos solos.

2.3.3 – Coeficiente de armazenamento

O coeficiente de acumulação S de um aquífero representa o volume de água liberado por um prisma unitário de aquífero quando o nível freático (em caso de aquífero não confinado) ou o nível piezométrico (em caso de aquífero confinado) é reduzido por uma unidade de profundidade.

A expressão para o cálculo do coeficiente de armazenamento é dada por:

$$S = \frac{1}{A} \cdot \frac{dV_w}{dh} \quad (\text{Eq. 01})$$

onde: S : coeficiente de armazenamento (adimensional);

A : área da formação do solo (m^2);

dV_w : volume da água liberado (m^3);

dh : variação do nível freático ou nível piezométrico (m).

2.3.4 – Produtividade específica

Para um aquífero não confinado, o coeficiente de armazenamento é equivalente à produtividade específica S_y , representando a quantidade de água que não pode ser sustentada contra a aceleração da gravidade quando o nível da água subterrânea é reduzido por uma profundidade unitária. Para um aquífero, o prisma unitário permanece saturado após o rebaixamento do nível piezométrico. O volume da água liberada é devido à compactação do esqueleto granular e dos poros. A prática mostra que a produção específica para aquíferos de areia e pedregulho é maior que aquela de formações argilosas.

2.3.5 – Retenção específica

A retenção específica é representada pela fração da água que é retida em um aquífero. As irregularidades dos meios porosos naturais limitam o conceito de homogeneidade. Em geral, pode-se considerar um meio homogêneo em uma certa escala, para dimensões da ordem de 100 vezes a maior dimensão dos seus grãos (FILL et MINE, 1989). O meio poroso é

considerado isotrópico quando as propriedades não mudam qualquer que seja a direção considerada, porém, em sua maioria, os meios naturais, tais como: rochas fissuradas e formações sedimentares, são anisotrópicos.

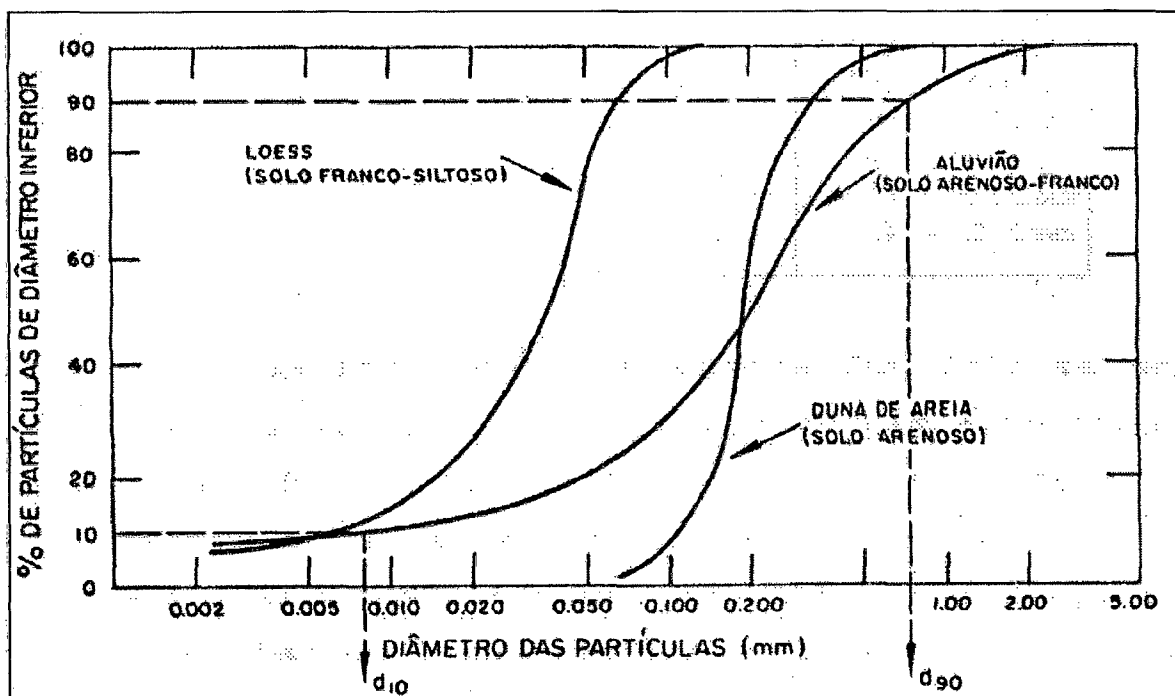


FIGURA 2 - CURVAS GRANULOMÉTRICAS CARACTERÍSTICAS DE DIFERENTES TIPOS DE SOLO (FILL e MINE, 1989)

TABELA 1 - VALORES TÍPICOS DE POROSIDADE PARA DIFERENTES MATERIAIS (DOMENICO & SHWARTZ, 1997)

MATERIAL	POROSIDADE (%)	MATERIAL	POROSIDADE (%)
SEDIMENTOS		ROCHAS SEDIMENTARES	
Pedregulho, grosso	24 – 36	Arenito	5 – 30
Pedregulho, fino	25 – 38	Siltito	21 – 41
Areia, grossa	31 – 46	Calcário, dolomita	0 – 40
Areia, fina	26 – 53	Calcário cárstico	0 – 40
Silte	34 – 61	ROCHAS CRISTALINAS	
Argila	34 – 60	Rochas cristalinas fraturadas	0 – 10
		Rochas cristalinas densas	0 – 5
		Basalto	3 – 35

TABELA 2 - CLASSIFICAÇÃO DOS SOLOS EM FUNÇÃO DO TAMANHO DAS PARTICULAS (TODD, 1980)

MATERIAL	TAMANHO DA PARTÍCULA (mm)
Silte	0,004 – 0,0062
Argila	< 0,004
Areia muito fina	0,062 – 0,125
Areia fina	0,125 – 0,25
Areia media	0,25 – 0,5
Areia grossa	0,5 – 1,0
Areia muito grossa	1,0 – 2,0

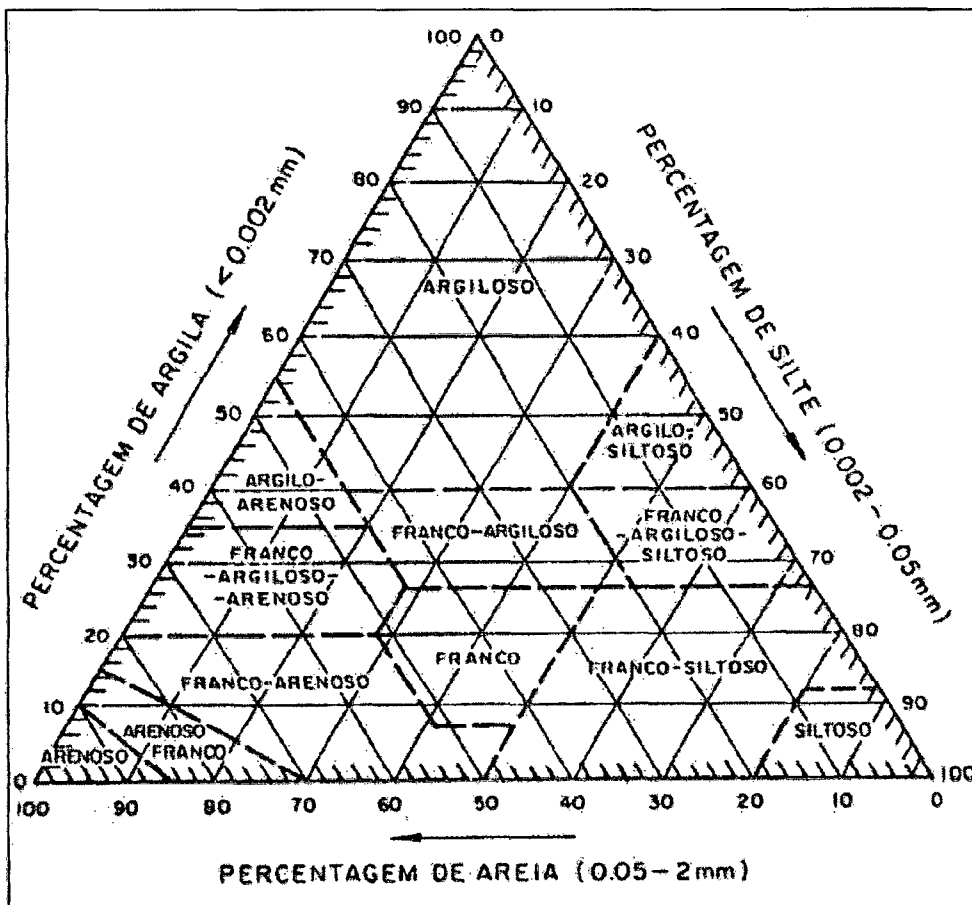


FIGURA 3 - DIAGRAMA DA TEXTURA DO SOLO (FILL e MINE, 1989)

2.4 – Propriedades físico-químicas dos contaminantes

Entre as mais importantes propriedades físico-químicas dos contaminantes no estudo da contaminação por hidrocarbonetos de petróleo estão: a solubilidade aquosa, a pressão de vapor, a constante da Lei de Henry (K_H), o coeficiente de partição solo-água (K_d), o coeficiente de partição água-octanol (K_{ow}), o coeficiente de partição carbono orgânico-água (K_{oc}), a densidade e a viscosidade.

2.4.1 – Solubilidade aquosa

A solubilidade aquosa é definida como a concentração de um composto químico por unidade de volume na fase aquosa, quando a solução está em equilíbrio com o composto puro em seu estado de agregação real (gás, líquido ou sólido), a temperatura e pressão específicas (e.g., 25 °C e 1 atm) (SCHWARTZENBACH et al., 1995).

2.4.2 – Pressão de vapor

A pressão de vapor é definida como a pressão de um composto no equilíbrio com sua fase pura condensada, e pode ser líquida ou sólida. A pressão de vapor é função da temperatura. Os compostos com alta pressão de vapor (voláteis e semi-voláteis), são mais propensos à distribuição no ambiente do que os compostos com baixa pressão de vapor.

2.4.3 – Constante da Lei de Henry

A constante da Lei de Henry – K_H [atm · L · mol⁻¹] representa a razão entre a concentração do elemento químico no ar e a concentração na água. Compostos com altos valores de K_H ($> 5 \times 10^{-5}$) tendem a se volatilizar, enquanto que contaminantes com $K_H < 5 \cdot 10^{-5}$ permanecem dissolvidos na água.

2.4.4 – Coeficiente de partição solo-água

O coeficiente de partição solo-água – K_d é definido como a razão entre a concentração de elementos orgânicos dissolvidos no solo pela concentração de elementos químicos orgânicos na solução em equilíbrio.

2.4.5 – Coeficiente de partição água-octanol

O coeficiente de partição água-octanol – K_{ow} é utilizado como um indicador geral da afinidade de um composto por materiais orgânicos, e é definido como a razão entre a concentração do composto em octanol e a concentração do composto em água.

2.4.6 – Coeficiente de partição carbono orgânico-água

O coeficiente de partição carbono orgânico-água – K_{oc} é definido como a razão entre a concentração de um composto absorvido pela matéria orgânica na fase de solo por sua concentração na fase aquosa. Tabela 3 mostra valores do coeficiente – K_{oc} para compostos BTEX.

2.4.7 – Densidade

A densidade é definida como a razão da massa pelo volume de um composto. A densidade é uma característica física importante no processo de transporte dos contaminantes na água subterrânea. A maioria dos compostos orgânicos halogenados tem densidades maiores que a da água, enquanto os compostos BTEX presentes na gasolina, têm densidades menores que a da água.

2.4.8 – Viscosidade

A viscosidade representa a resistência de um fluido a escoar sob a ação de uma força aplicada. Fluidos com viscosidade mais alta do que a da água tendem escoar mais lentamente que a água, enquanto que fluidos com baixa viscosidade tendem escoar mais facilmente através um aquífero.

**TABELA 3 - VALORES DO COEFICIENTE K_{oc} PARA OS COMPOSTOS BTEX
(WIEDEMEIER, 1995)**

COMPOSTO	K_{oc} (cm ³ /g)
Benzeno	79
Tolueno	190
Etilbenzeno	468
m,p-Xileno	381
o- Xileno	422

2.5 – Movimento e separação de hidrocarbonetos de petróleo em água subterrânea

As propriedades físico-químicas determinam o movimento e separação dos hidrocarbonetos de petróleo em água subterrânea. Os hidrocarbonetos são moléculas muito estáveis, com propriedades físico-químicas muito diferentes das da água, e em geral com densidades menores que a desta. As moléculas de água são altamente polares, enquanto a

maioria dos hidrocarbonetos possui moléculas apolares: esta diferença possibilita a separação dos hidrocarbonetos de petróleo em água subterrânea (CHAPELLE, 1993).

O movimento dos hidrocarbonetos de petróleo no subsolo é determinado pela soma das forças de ação, a gravidade e a capilaridade. A gravidade tende a empurrar o derramamento para baixo, enquanto o ar presente na zona não saturada e as forças de capilaridade tendem a fazê-lo flutuar. Se a pressão exercida pelos hidrocarbonetos é maior do que a pressão do ar, os hidrocarbonetos tendem a movimentar-se para baixo, deslocando o ar existente no caminho. No caso em que a pressão dos hidrocarbonetos cai abaixo da pressão de deslocamento do ar, os hidrocarbonetos são imobilizados na zona não saturada. Se existe suficiente pressão, os hidrocarbonetos continuarão sua movimentação no aquífero, até atingir o nível freático.

Os hidrocarbonetos que ainda permanecem acima do nível freático podem continuar a deslocar lateralmente o ar. As extensões laterais continuam até os hidrocarbonetos ficarem em um nível abaixo da pressão de deslocamento dos hidrocarbonetos em água no ar em todos os pontos (CHAPELLE, 1993). A fração de óleo que permanece presa no solo é descrita pela saturação residual, definida como a razão entre o volume dos hidrocarbonetos e o volume dos vazios. Em zonas saturadas, a saturação residual, em geral, é maior do que em zonas não saturadas, independentemente do tamanho das partículas, porém dependente da densidade e viscosidade dos hidrocarbonetos (BORDEN e KAO, 1992).

O transporte dos hidrocarbonetos de petróleo na água subterrânea é controlado pelos mecanismos de advecção, difusão, dispersão, dissolução e separação de fase, adsorção e dissorção, biodegradação, reação abiótica e fotodegradação. A importância destes mecanismos depende das propriedades físico-químicas dos contaminantes e das propriedades do material componente do aquífero (CUSHEY e RUBIN, 1997), conforme descrito anteriormente.

2.5.1 – Equações básicas

Lei de Darcy

O escoamento em aquíferos é descrito pela Lei de Darcy, a qual expressa a taxa de escoamento em meios porosos, que é proporcional à perda de carga e inversamente proporcional ao comprimento da linha de fluxo:

$$Q = K \cdot A \cdot \frac{dh}{dl} \quad (\text{Eq. 02})$$

onde: K : condutividade hidráulica (m/dia);
 A : área transversal (m²);
 h : carga hidráulica ou nível piezométrico (m);
 l : distância na direção do escoamento (m).

Velocidade aparente

A velocidade aparente é dada por:

$$v = \frac{Q}{A} = -K \frac{dh}{dl} \quad (\text{Eq. 03})$$

onde: v : velocidade aparente (m/s);
 Q : vazão através do aquífero (m³/dia).

Velocidade efetiva

A velocidade efetiva, que apresenta importância no transporte de substâncias dissolvidas e traçadores em meios porosos (FREEZE et CHERRY, 1979), é dada por:

$$v_e = \frac{Q}{n \cdot A} \quad (\text{Eq. 04})$$

onde: n : porosidade;
 v_e : velocidade efetiva (m/s).

A velocidade aparente supõe que o escoamento ocorra através de toda a seção do meio considerado, desconsiderando sólidos e poros, enquanto que a velocidade intersticial média – a velocidade efetiva – se limita ao espaço dos poros. O sinal negativo na Lei do Darcy indica que a água escoar de áreas de maior pressão para áreas de menor pressão. Em outras palavras, para vazão específica positiva, é necessário um gradiente hidráulico negativo.

2.5.2 – Condutividade hidráulica

A condutividade hidráulica de um solo ou rocha depende da porosidade e do tamanho, distribuição e forma das partículas (Tabela 4). Em geral, na prática, observa-se que em meios porosos não consolidados a condutividade hidráulica varia com o tamanho das partículas, por exemplo os materiais argilosos apresentam baixos valores de condutividade hidráulica, enquanto areias e pedregulho apresentam valores elevados (TODD, 1980).

A condutividade hidráulica tem dimensão de velocidade e é numericamente e igual à vazão específica para uma perda de carga unitária por comprimento unitário. A condutividade hidráulica de um aquífero é definida pelo produto de duas componentes:

- a primeira, dependente apenas das características do solo, denominada permeabilidade intrínseca (m^2);
- a segunda, dependente das propriedades do fluido, denominada viscosidade cinemática (m^2/s), que é proporcional à temperatura e à condutividade hidráulica e inversamente proporcional à viscosidade cinemática (FREEZE e CHERRY, 1979).

TABELA 4 - PARÂMETROS HIDROLÓGICOS TÍPICOS PARA DIFERENTES MATERIAIS DE AQÜÍFEROS (SCHNOOR, 1996)

MATERIAL	POROSIDADE (%)	COND. HIDR. K ($cm.s^{-1}$)	PERMEABILIDADE k (cm^2)
DEPÓSITOS NÃO CONSOLIDADOS			
Pedregulho	25-35	1-100	$10^{-5}-10^{-3}$
Areia	30-45	$10^{-4}-10^{-1}$	$10^{-9}-10^{-6}$
Silte	35-45	$10^{-6}-10^{-4}$	$10^{-11}-10^{-9}$
Argila	40-55	$10^{-9}-10^{-6}$	$10^{-14}-10^{-11}$
ROCHAS			
Calcário cárstico	15-40	$10^{-4}-10^{-1}$	$10^{-8}-10^{-6}$
Arenito	10-25	$10^{-7}-10^{-4}$	$10^{-12}-10^{-9}$
Rocha cristalina (fraturada)	1-10	$10^{-6}-10^{-4}$	$10^{-11}-10^{-9}$
Rocha cristalina (não fraturada)	0-2	$10^{-11}-10^{-9}$	$10^{-16}-10^{-14}$

A condutividade hidráulica K em um determinado ponto pode ser diferente para as três direções do espaço, x , y e z . Neste caso, o aquífero é denominado anisotrópico. Num aquífero isotrópico, a condutividade hidráulica é independente da direção selecionada. Se os valores de K variam de um lugar para outro, o aquífero é heterogêneo, em contraste com o aquíferos homogêneos, para os quais a condutividade hidráulica é a mesma em qualquer ponto, mas as componentes em direções x , y , z podem ser diferentes (OGINK, 1995). As variações da condutividade hidráulica têm influência sobre o transporte de contaminantes, provendo caminhos preferenciais para sua migração (PENNELL et al., 1998). A aplicabilidade da Lei de Darcy é verificada através do Número do Reynolds, cuja expressão é dada por:

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot d_m}{\mu} \quad (\text{Eq. 05})$$

onde: Re : Número do Reynolds;
 ρ : densidade do fluido (kg/m^3);
 v : velocidade (m/s);
 μ : viscosidade do fluido (kg/m/s);
 d_m : diâmetro médio dos grãos (m).

A prática mostra que a Lei de Darcy é válida para valores do número de Reynolds $Re < 1$. Como a maioria dos escoamentos subterrâneos acontece com $Re < 1$, a aplicabilidade da Lei de Darcy é em geral assegurada.

2.5.3 – Transmissividade

A transmissividade T (m^2/s) é definida como o produto entre a condutividade hidráulica e a espessura D da camada saturada do aquífero:

$$T = K \cdot D \quad (\text{Eq. 06})$$

Da equação da velocidade efetiva, pode-se observar que o valor da transmissividade T é igual à vazão por largura unitária de um aquífero com a espessura D , sob um gradiente hidráulico unitário.

2.6 – Processos de transporte

2.6.1 – Advecção

O fator dominante no processo de migração do contaminante dissolvido é a advecção, que depende das propriedades do aquífero, da condutividade hidráulica, porosidade efetiva e gradiente hidráulico. A água subterrânea escoar em geral de zonas onde o nível da água é mais alto para zonas onde o nível da água é baixo. O gradiente hidráulico descreve a magnitude destas forças motoras. Para aquíferos de pedregulho e área uniforme, o gradiente segue a topografia e o fluxo de água subterrânea pode ser estimado com um fator de precisão 10. Estimativas mais exatas demandam medições específicas nos aquíferos em estudo (MACKAY et al., 1985). A equação da advecção é dada por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = u \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{Eq. 07})$$

onde: C : concentração (kg/m^3 , moles/L);
 u : velocidade média do escoamento (m/s);
 x : distância (m).

Sob regime permanente, o fluxo de massa, denotado por J , será dado por (SCHNOOR, 1996):

$$J = u \cdot A \cdot C \quad (\text{Eq. 08})$$

onde: A : representa a seção transversal (m^2).

2.6.2 – Dispersão

O processo de dispersão ocorre devido a dois outros processos básicos: a difusão molecular e a mistura mecânica. Durante o processo, os contaminantes dissolvidos se espalham com o movimento da água subterrânea e a heterogeneidade do aquífero, que causam variações micro e macroscópicas da condutividade hidráulica, a qual rege o processo de dispersão. A dispersão mecânica é a mistura devida às variações locais da velocidade. É um processo advectivo e não químico. (DOMENICO e SCHWARTZ, 1997). O fluxo que penetra entre os espaços reduzidos dos poros se espalha nas três dimensões, porém não com a mesma taxa, devido à heterogeneidade e anisotropia das formações geológicas. No caso da argila, que tem alta porosidade e reduzida produtividade específica, a água não consegue drenar livremente nos aquíferos não confinados. Conseqüentemente, a água se acumula entre as camadas das partículas de argila, permanecendo aí confinada. A difusão molecular possivelmente desloca o acúmulo de água: este mecanismo pode se converter em uma fonte de dispersão numa escala macroscópica em caso da argila (SCHNOOR, 1996).

Os coeficientes de dispersão são empíricos, e dependem da escala dos estudos (Tabela 5). O coeficiente de dispersão é proporcional à velocidade no meio poroso e tem dimensão de comprimento, em analogia ao comprimento de mistura. A expressão do coeficiente longitudinal da dispersão é:

$$D_x = \alpha_x \cdot u_x + D^* \quad (\text{Eq. 09})$$

$$D_y = \alpha_y \cdot u_y + D^* \quad (\text{Eq. 10})$$

onde: $D_{x,y}$: representa os coeficientes longitudinais de dispersão, respectivamente nas direções x e y (cm^2/s);

$\alpha_{x,y}$: representa a dispersividade longitudinal, respectivamente nas direções x e y (m);

$u_{x,y}$: representa a velocidade longitudinal, respectivamente nas direções x e y (cm/s);

D^* : representa coeficiente de difusão molecular dos grãos (cm^2/s)

O coeficiente de difusão molecular dos grãos é da ordem de $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ e geralmente seu efeito é insignificante em situações de campo.

TABELA 5 - VALORES EMPÍRICOS DO COEFICIENTE LONGITUDINAL α EM FUNÇÃO DA ESCALA EXPERIMENTAL EM MEIOS POROSOS NÃO CONSOLIDADOS (SCHNOOR, 1996)

DISPERSÃO LONGITUDINAL (m)			
ESCALA (m)	COEFICIENTE α	MÉDIA	FAIXA DE APLICAÇÃO
Laboratorio	< 1	0.001-0.01	0.0001-0.01
Campo, pequena escala	1-10	0.1-1.0	0.001-1.0
Campo, grande escala	10-100	25	1-100

2.6.3 – Difusão

O processo de difusão se manifesta como espalhamento e diluição do contaminante pelo mecanismo da difusão molecular. É um processo que depende das propriedades do contaminante e dos gradientes de concentração. A lei que caracteriza o transporte de massa é a Lei de Fick, pela qual o fluxo de massa é proporcional ao gradiente de concentração. Sua expressão é dada por:

$$J = -D_0 \frac{dc}{dx} \quad (\text{Eq. 11})$$

onde: J : fluxo de massa ($\text{g}/\text{cm}^2\text{s}$);

D_0 : coeficiente de difusão (cm^2/s);

c : concentração (g/cm^3);

$\frac{dc}{dx}$: gradiente de concentração ($\text{g}/\text{cm}^3/\text{cm}$).

A difusão molecular é a mistura causada pelo movimento molecular devido à energia cinética térmica do soluto. Devido à presença de espaços intermoleculares, o coeficiente de difusão é maior nos gases do que líquidos, e maior nos líquidos do que nos sólidos. Os valores do coeficiente de difusão são descritos na literatura especializada, e podem ser aproximados por diferentes métodos empíricos (DOMENICO e SCHWARTZ, 1997).

2.6.4 – Adsorção e Retardamento

Os contaminantes dissolvidos interagem com os sólidos de aquífero, encontrados na direção do fluxo, por intermédio da adsorção, troca iônica e partição. O resultado destas interações é a distribuição do contaminante entre as fases aquosa e sólida do aquífero, a

diminuição das concentrações na fase aquosa e o retardamento da migração do contaminante em relação ao escoamento subterrâneo (MACKAY et al, 1985).

O processo de adsorção depende de:

- teor de carbono orgânico e minerais de argila;
- densidade aparente;
- área específica da superfície;
- porosidade;
- solubilidade dos contaminantes;
- hidrofobicidade dos contaminantes;
- coeficiente de partição octanol/água;
- pH da água subterrânea.

O fator de retardamento é um número adimensional. Em caso de não haver adsorção, seu valor é 1; caso contrário, é maior do que 1, tendendo a reduzir a taxa de transporte do soluto. O fator de retardamento é definido pela seguinte expressão (WIEDEMEIER et al., 1995):

$$R = 1 + \frac{K_d \cdot \rho_b}{n} = 1 + \frac{(1-n) \cdot K_d \cdot \rho_s}{n} \quad (\text{Eq. 12})$$

onde: ρ_b : densidade aparente do meio poroso (kg/m^3);

ρ_s : densidade dos sólidos (kg/m^3);

K_d : coeficiente de distribuição (m^3/kg);

n : porosidade efetiva (adimensional).

O coeficiente de distribuição é definido por:

$$K_d = \frac{S}{C} \quad (\text{Eq. 13})$$

onde: S : quantidade de água absorvida no meio poroso (mol/Kg);

C : concentração do soluto (mol/m^3).

A expressão geral da variação da concentração é dada por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u_x \frac{\partial C}{\partial X} + D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \rho_s \frac{1-n}{n} \frac{\partial S}{\partial t} + \sum r_i \quad (\text{Eq. 14})$$

Taxa de concentração = Advecção = Dispersão - Absorção + Reações (químicas e biológicas)

O fator de retardamento é definido como a razão entre a velocidade principal da água e a velocidade do contaminante. Tem o efeito de reduzir o processo da migração dos contaminantes como um todo.

Além dos mecanismos de transporte discutidos aqui, a biodegradação dos compostos apresenta um papel importante no processo de contaminação de águas subterrâneas com hidrocarbonetos aromáticos.

2.7 – Biodegradação de compostos hidrocarbonetos monoaromáticos em água subterrânea

A biodegradação faz parte do processo de atenuação natural, e representa um fator dominante no transporte de contaminantes. O processo de atenuação natural combina os efeitos de vários processos naturais que ocorrem no meio subterrâneo, e pode reduzir a contaminação a níveis compatíveis com a proteção da saúde humana e do meio ambiente (WIEDEMEIER et CHAPELLE, 1998).

Para os hidrocarbonetos de petróleo, a biodegradação representa o processo mais importante, pois durante o processo os contaminantes são transformados em sub-produtos inócuos como água e dióxido de carbono, reduzindo a massa de contaminante no subsolo. Os demais processos interferem no rebaixamento das concentrações dos contaminantes no meio ambiente, entretanto não reduzem as suas massas (KELLEY et al., 1996).

Existem três mecanismos que servem para atenuar os líquidos de hidrocarbonetos no subsolo: a biodegradação, o transporte volátil e exaustão à superfície do solo e a dissolução. Devido à baixa solubilidade e pressão de vapor destes compostos, a remoção por solubilização ou volatilização é lenta. Assim, o mecanismo mais significativo para a atenuação dos hidrocarbonetos monoaromáticos é a biodegradação, que é relativamente rápida para os hidrocarbonetos dissolvidos. A exceção ocorre na superfície do solo, onde o processo de volatilização é significativo. (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1997). O processo de biodegradação é lento e requer meses, até mesmo anos, para obter resultados (NELSON et al., 1996). Quando os hidrocarbonetos de petróleo entram em contato com a água, um número grande de componentes é dissolvido. Os mais solúveis são os hidrocarbonetos aromáticos (EGANHOUSE et al., 1996).

As medidas mais convencionais para tratamento de solos contaminados com hidrocarbonetos de petróleo, a escavação e incineração, e de águas subterrâneas, bombeamento e tratamento, são caras e radicais, e podem resultar em exposição humana aos contaminantes (CONRAD et al., 1997). A atenuação natural, através do uso de microorganismos para destruir os contaminantes ou para convertê-los em produtos menos tóxicos ou perigosos, representa uma solução para restauração dos hidrocarbonetos de petróleo a um custo mínimo, com riscos mínimos para a saúde.

A biodegradação de compostos BTEX pode ser representada por reações de oxidação e redução através de microorganismos ou na presença de um receptor de elétrons ou nutrientes, transformando-os em dióxido de carbono e água (CORSEUIL e MARINS, 1997). O processo de biodegradação depende das características geoquímicas da água subterrânea, da população microbiana e das propriedades dos contaminantes (CORSEUIL e WEBER, 1994). Os compostos BTEX são biodegradáveis em condições aeróbias e anaeróbias. Sua biodegradação representa o processo mais importante na redução da massa de contaminantes (CHAPELLE, 1993).

Os microorganismos catalisam as reações químicas para deduzir a energia necessária nos processos metabólicos ou para obter carbono e materiais para processo de biossíntese. Estas reações ocorrem aerobiamente ou anaerobiamente, dependendo da disponibilidade de oxigênio, usando receptores de elétrons (aeróbio) ou se outros receptores são utilizados (anaeróbio) (KELLEY et al., 1996). É importante determinar quais são os mecanismos biológicos e receptores de elétrons envolvidos no metabolismo dos contaminantes, como estes receptores de elétrons afetam a taxa de degradação e se a biodegradação é limitada pela biodisponibilidade dos contaminantes ou pela disponibilidade de receptores de elétrons. Os receptores de elétrons mais comumente utilizados pelos microorganismos para degradar os hidrocarbonetos incluem oxigênio, N-NO₃, ferro (III), sulfato e dióxido de carbono (ALEXANDER, 1994). Para a estimativa do estado dos contaminantes, tempo de biodegradação e persistência dos contaminantes no ambiente, é importante dispor de informações sobre a cinética da degradação e os fatores que afetam o crescimento dos microorganismos.

A taxa de biodegradação e os produtos metabólicos produzidos são controlados pelos tipos de hidrocarbonetos presentes e a disponibilidade de receptores de elétrons e nutrientes necessários os microorganismos para conduzir as reações (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1997). Em geral, a taxa da biodegradação aeróbia é mais rápida do que a biodegradação anaeróbia, porém o oxigênio é em geral limitado devido à sua baixa solubilidade e à alta demanda de oxigênio, devida aos organismos que degradam os hidrocarbonetos (ALEXANDER, 1994).

Os microorganismos anaeróbios não recebem tanta energia por mol de um substrato orgânico como os organismos aeróbios, e estes não crescem tão rápido ou usam os substratos tão rápido como as bactérias aeróbias (LUBBERDING, 1992). Os receptores de elétrons são usados preferencialmente, começando com oxigênio e terminando com dióxido de carbono. Se o oxigênio estiver disponível, será o primeiro a ser utilizado; a seguir, o nitrato, ferro,

sulfato e, por último, o dióxido de carbono. As bactérias metanogênicas proliferam e produzem metano, usando o dióxido de carbono que, serve como receptor de elétrons no processo. A presença do metano indica consumo de todos os outros receptores de elétrons disponíveis (KELLEY, 1996).

O oxigênio dissolvido é o receptor de elétrons mais favorecido termodinamicamente, dentre os utilizados no processo de biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo. As concentrações do oxigênio dissolvido são utilizadas para estimar a massa de contaminante que pode ser biodegradada no processo aeróbio. A proporção do oxigênio dissolvido consumido pelos microorganismos para destruir os compostos BTEX (relação stocheométrica) é de 1,0 mg por litro de oxigênio dissolvido consumido para aproximadamente 0,32 mg por litro de compostos BTEX destruídos (EPA, 1998).

No processo de biodegradação, depois das bactérias aeróbias biodegradarem os compostos orgânicos e o oxigênio ser consumido, começa o processo de desnitrificação, se houver nitrato presente. Durante o processo de desnitrificação, as concentrações de nitrato são reduzidas até o ponto em qual este é consumido. Se o Fe(III) estiver disponível, começa o processo da redução do Fe(III), no qual a quantidade de Fe(III) biologicamente disponível se reduz e as concentrações de Fe(II) aumentam. Depois que o Fe(III) for consumido, começa o processo de redução de sulfato, caso este esteja presente. Finalmente, segue o processo de metanogênese, no qual as concentrações de metano aumentam. Os processos aeróbios e anaeróbios envolvidos em metabolismo microbiano são apresentados na Tabela 6 e Figura 4.

O potencial de redução/oxidação (redox) da água subterrânea representa uma medida da atividade dos elétrons e é um indicador da tendência de uma solução para aceitar ou transferir elétrons. O potencial redox do sistema de águas subterrâneas é influenciado pelas taxas de biodegradação. O conhecimento do potencial redox é importante, pois alguns processos biológicos ocorrem somente em uma determinada faixa das condições redox. Vários estudos de laboratório (GRBÍC-GALÍC et VOGEL, 1987; HUTCHINS, 1991; ALVAREZ et VOGEL, 1991; EVANS, et al., 1991; CORSEUIL et WEBER, 1994; COZZARELLI et al., 1995; CORSEUIL et ALVAREZ, 1996, KAZUMI et al., 1997; FERNANDES, 1997; CORSEUIL et al., 1998; VECHT et al., 1998; BENETTI, 1999; CORSEUIL et FERNANDES, 1999) mostram que o benzeno biodegrada mais lentamente do que outros compostos BTEX.

Individualmente, os compostos BTEX não biodegradam na mesma taxa sob condições aeróbias e anaeróbias. Sob condições anaeróbias, o benzeno e o o-xileno são mais recalcitrantes à biodegradação. Com relação ao tolueno, que é o composto dentre os BTEX

que mais degrada sob condições anaeróbias, observou-se que degrada sob todas condições testadas de receptores de elétrons (EVANS et al., 1990; CORSEUIL et al., 1998).

No processo de biodegradação via denitrificação (HUTCHINS, 1991; BORDEN, 1997), foi observada a remoção rápida do tolueno, etilbenzeno e m-,p-xilenos, e a remoção mais lenta do o-xileno e benzeno. No estudo de BORDEN, 1997, observou-se que todos os compostos BTEX foram degradados rapidamente sem período de “lag”, em todos os microcosmos aeróbios. A fase “lag” (adaptação), representa a fase na qual as células de inóculo precisam adaptar o equipamento enzimático ao novo meio com que se confrontam. Durante este período, os organismos não se multiplicam (LUBBERDING, 1992). A experiência mostra que sob condições anaeróbias a biodegradação dos compostos BTEX da gasolina ocorre na seguinte ordem de biodegradação (KELLEY, 1996):

TOLUENO > m-,p-XILENO > ETILBENZENO > o-XILENO > BENZENO

TABELA 6 - .RESPIRAÇÃO AERÓBIA E ANAERÓBIA ENVOLVIDA NO METABOLISMO MICROBIANO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS (AMERICAN METHANOL INSTITUTE, 1998)

PROCESSO	RECEPTOR DE ELÉTRONS	PRODUTOS METABÓLICOS	POTENCIAL RELATIVO DE ENERGIA
Respiração aeróbia	O ₂	CO ₂ , H ₂ O	Alto
Desnitrificação	NO ³⁻	CO ₂ , N ₂	↓
Redução de ferro	Fe ³⁺	CO ₂ , Fe ²⁺	
Redução de sulfato	SO ₄ ²⁻	CO ₂ , H ₂ S	
Metanogênese	CO ₂	CO ₂ , CH ₄	Baixo

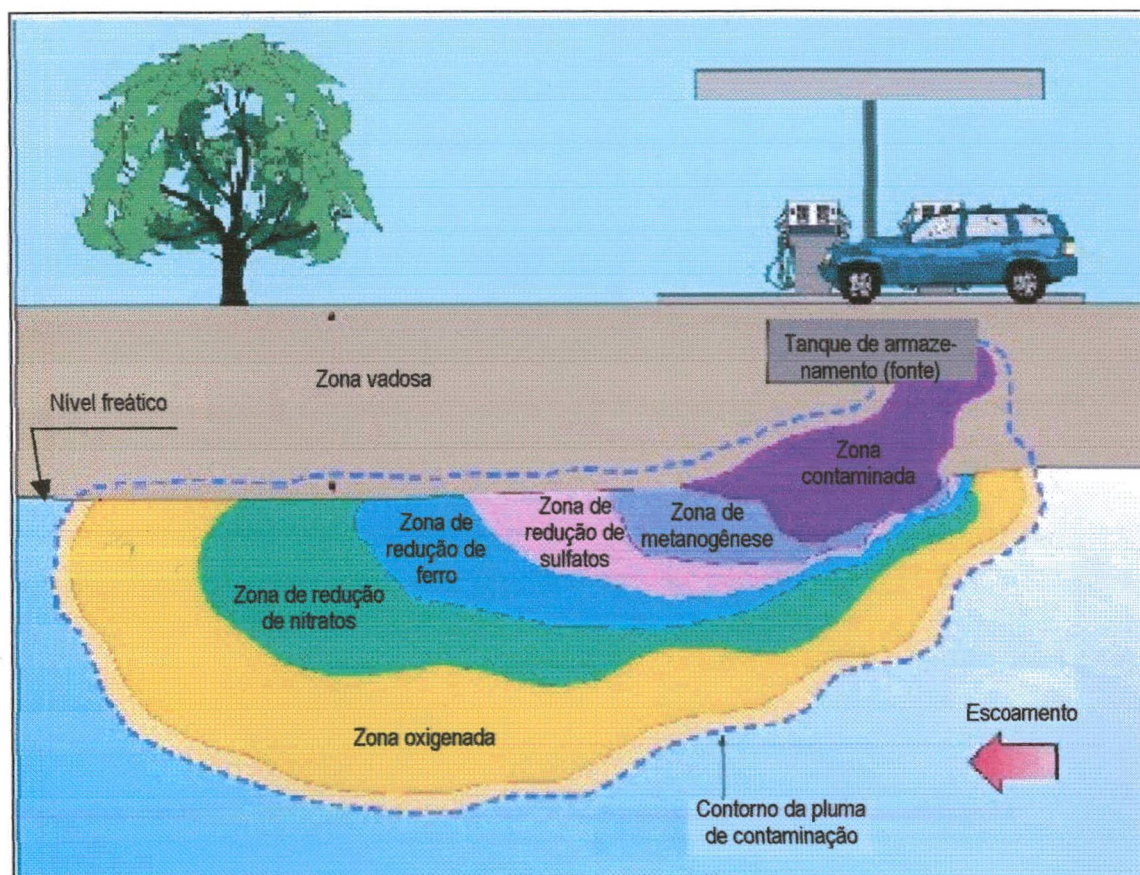


FIGURA 4 - ZONEAMENTO DA ÁGUA SUBTERRÂNEA, RESULTANTE DO USO PREFERENCIAL DE RECEPTORES DE ELÉTRONS (KELLEY, 1996)

2.8 – Influência do etanol na biodegradação de compostos hidrocarbonetos monoaromáticos

Uma particularidade da gasolina utilizada no Brasil, que resulta em sérios problemas ambientais em contaminação de solo e aquíferos, é o uso de gasolina em mistura com 24% de etanol como combustível para os veículos (CORSEUIL et al., 1998). A adição do etanol na gasolina tem a função de diminuir a poluição atmosférica, aumentando ao mesmo tempo a capacidade de combustão dos motores.

O etanol é um composto extremamente solúvel, móvel, com uma curta cadeia de hidrocarbonetos, que não se volatiliza rapidamente em água, nem é absorvido pelos solos ou outros materiais sedimentares (AMERICAN METHANOL INSTITUTE, 1998). A partição ar/água (K_H) do etanol é governada pela Lei de Henry. A constante adimensional da Lei de Henry representa a razão de equilíbrio da concentração do contaminante no ar e a concentração na água. Conforme apresentado na Tabela 7, os valores da constante de Henry para etanol variam entre $2,1 \times 10^{-4}$ e $2,6 \times 10^{-4}$ [-] a 25°C . Quanto maior é o valor da

constante, maior a probabilidade do composto em se particionar para o ar (CORSEUIL et al., 1998).

Para baixos valores da constante, o processo de vaporização da água de superfície ou o desprendimento de gás da água subterrânea não representam mecanismos importantes para perda de massa de etanol na água (AMERICAN METANOL INSTITUTE, 1998). O coeficiente de partição solo/água (K_d) representa a razão do equilíbrio da concentração do contaminante da fase sólida na fase líquida. Para o etanol, os valores da constante K_d variam em função do conteúdo de carbono orgânico no solo e do coeficiente de partição do carbono orgânico (K_{oc}).

O coeficiente de partição solo/água é definido como o produto entre o coeficiente de partição do carbono orgânico no solo e a fração de carbono orgânico no solo (f_{oc}), ou seja:

$$K_d = K_{oc} \cdot f_{oc} \quad (\text{Eq. 15})$$

Os valores de f_{oc} dependem das condições locais, mas geralmente são valores baixos na maioria dos meios subterrâneos. Os valores do K_d são baixos, fato que mostra que o etanol dissolvido vai migrar com a velocidade da água subterrânea, sendo mais provável que o etanol permaneça na fase líquida na maioria dos casos (AMERICAN METANOL INSTITUTE, 1998). Pode também ocorrer a co-solvência, que representa o fenômeno químico pelo qual um composto químico dissolvido na água aumenta a solubilidade do segundo composto, devido à alta solubilidade do segundo composto.

Os estudos realizados pelo American Methanol Institute, Califórnia, mostram que nas concentrações utilizadas de etanol (até 7,3% em volume), a presença dos oxigenados na gasolina não causa co-solvência em misturas gasolina-água. Devido à alta solubilidade do etanol, ao baixo retardamento e a uma ocorrência natural, o mecanismo mais importante para perda do etanol no subsolo é o processo de biodegradação (CORSEUIL e WEBER, 1994; FERNANDES, 1997).

Para que o processo de biodegradação do etanol ocorra, são necessários alguns fatores, tais como (CHAPELLE, 1993; CORSEUIL e WEBER, 1994; CORSEUIL e ALVAREZ, 1996; AMERICAN METHANOL INSTITUTE, 1998):

- a presença da população microbiana para degradar o etanol;
- a disponibilidade de receptores de elétrons e de nutrientes;
- níveis adequados de temperaturas; e
- pH.

TABELA 7 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO ETANOL
(AMERICAN METHANOL INSTITUTE, 1998)

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS	ETANOL
Peso molecular [g/mole]	46
COMPOSIÇÃO ELEMENTAR POR UNIDADE DE PESO	
% Oxigênio	34,7
% Carbono	52,1
% Hidrogênio	13,1
Gravidade específica	0,79 a 15 ⁰ F (1)
Ponto de fervura (°C)	78,5 (1)
Solubilidade aquosa [mg/L]	infinita (1)
PRESSÃO DE VAPOR	
[mm Hg] (a 25 ⁰ C)	49 - 56,5 (2)
[Kpa] (a 100 ⁰ F)	17 (3)
Log K_{oc}	1,21; 0,2 (2)
Log K_{ow}	-0,16; -0,31 (2) -0,32 (5)
Calor de vaporização [KJ/Kg]	900 (4)
Constante da Lei do Henry [atm m ³ g ⁻¹ mol ⁻¹]	6,17x 10 ⁻⁶ (2) 5,13 x 10 ⁻⁶ (2) 6,29 x 10 ⁻⁶ (2)
Constante da Lei do Henry [adimensional}	2,10 x 10 ⁻⁴ (2) 2,52 x 10 ⁻⁴ (2) 2,57 x 10 ⁻⁴ (2)
Observações: (1) Merck Index; (2) Zogorski et al., 1996; (3) Rice et al., 1991; (4) Piel e Thomas, 1990.	

Estudos descritos pela literatura especializada mostram que o melhor crescimento dos microorganismos acontece para um pH entre 6 e 8, enquanto as águas subterrâneas têm um pH na faixa de 5 a 9. A temperatura do ambiente é um fator importante para a atividade e o

crescimento dos microorganismos. O metabolismo das populações acelera com o crescimento da temperatura até um certo valor ótimo no qual o crescimento é máximo. A maioria das bactérias é eficiente para temperaturas na faixa de 20 a 40°C (CHAPELLE,1993). A temperatura da água subterrânea afeta diretamente a solubilidade do oxigênio e outras espécies geoquímicas. O oxigênio é mais solúvel em água fria do que em água quente. As taxas de biodegradação dos hidrocarbonetos dobram para cada crescimento de 10°C na temperatura, dentro da faixa de temperaturas entre 5°C e 25°C. As águas subterrâneas com temperaturas abaixo de 5°C têm tendência para inibir o processo de biodegradação, registrando baixas taxas da biodegradação (EPA, 1998).

São escassos os dados e estudos disponíveis sobre a biodegradação do etanol sob diversas condições, porém até o presente têm-se observado que o etanol sofre uma biodegradação rápida no subsolo para valores típicos de pH, temperatura e nutrientes, independente da disponibilidade de receptores de elétrons.

Os estudos do impacto do etanol nos compostos BTEX da gasolina mostram que o etanol é biodegradado preferencialmente, antes dos compostos BTEX, sob condições aeróbias e anaeróbias (CORSEUIL et al., 1998). Os estudos realizados até o presente mostram que a presença do etanol na gasolina, retarda a biodegradação aeróbia dos compostos BTEX e exacerba a demanda bioquímica de oxigênio. Conseqüentemente, condições anaeróbias ocorrem no momento em que a demanda de oxigênio excede o oxigênio disponível no microcosmo, e durante o período do estudo realizado por CORSEUIL et al. (1998), a biodegradação do benzeno não ocorreu. Em condições anaeróbias de microcosmos foi observado que o etanol afeta a biodegradação do tolueno, sob condições de redução de ferro e condições metanogênicas. Como resultado dos estudos de laboratório, pode-se dizer que a utilização preferencial do etanol pode causar um período de adaptação antes que a bioatenuação dos compostos BTEX se inicie (EPA, 1998). Este aspecto tem conseqüências no processo de quantificação da pluma de contaminação, discutidas mais adiante neste trabalho.

2.9 – Extensão das plumas de contaminação

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

contaminantes e reduzir o tamanho da área contaminada (DOMENICO e SCHWARTZ, 1997).

A advecção é o processo dominante do transporte da massa para a formação da pluma. A magnitude e a direção do transporte advectivo são controlados pela distribuição da condutividade hidráulica, a configuração do nível piezométrico, a presença das fontes (poços), e a forma da área de escoamento, parâmetros que controlam a velocidade da água subterrânea, a qual conduz o processo de advecção.

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, devida a mudanças na magnitude e direção da água subterrânea, como ilustra o exemplo da Figura 5.

Dependendo das condições do processo de dispersão e advecção, a forma da pluma de contaminação sofre importantes modificações. Em diversos estudos (DOMENICO e SCHWARTZ, 1997) observou-se que com o aumento da magnitude dos coeficientes de dispersividade transversal (α_T) e longitudinal (α_L), a dimensão da pluma aumenta consideravelmente. Esse aspecto é ilustrado na Figura 6, onde pode ser observado que os coeficientes α_T e α_L aumentam proporcionalmente, e com o crescimento da pluma a concentração máxima diminui.

Um outro fator que influencia a forma da pluma é representado pelas reações cinéticas, simples, de primeira ordem, biodegradação ou de hidrólise e as reações de troca iônica. A Figura 7 mostra um exemplo de uma série de plumas nas quais a meia vida das reações cinéticas⁶ decresce. Em geral, pode-se concluir que quanto mais rapidamente as reações removem os contaminantes, menor será a pluma para um dado período. Os hidrocarbonetos de petróleo servem como substrato primário⁷ para os microorganismos. Conseqüentemente, se a biodegradação faz parte do processo de atenuação natural dos contaminantes dissolvidos na água subterrânea, seus efeitos são evidentes na configuração e comportamento das plumas de contaminação com tempo.

Existem três configurações características das plumas que indicam a ocorrência do processo de atenuação natural: estreitamento, estabilidade e expansão mais lenta que o esperado (KELLEY, 1996). O estreitamento de uma pluma pode ser reconhecido pelo decaimento das concentrações nos poços de monitoramento e decréscimo da área

⁶ Cinética de meia-vida - representa a cinética de primeira ordem e corresponde ao tempo necessário para que metade dos compostos químicos desapareçam (ALEXANDER, 1994);

⁷ Substrato primário - representa a fonte de alimentos e energia.

contaminada, e representa uma evidencia de que o processo de atenuação natural haja ocorrido. A pluma estável se forma quando a fonte de contaminação é ainda presente e tem uma ação contínua no processo de contaminação das águas subterrâneas, porém a taxa na qual os contaminantes são degradados é igual à taxa na qual o contaminante é introduzido pelo meio da fonte.

A expansão mais lenta que o esperado ocorre quando o processo de atenuação natural apresenta uma taxa muito lenta para provocar o espalhamento dos contaminantes. Neste caso, a pluma aumenta seu tamanho a uma taxa que é mais lenta do que seria de se esperar se os contaminantes não fossem biodegradados. Pode-se identificar a expansão da pluma pelo aumento das concentrações dos contaminantes em poços de monitoramento e da pluma de contaminação. A situação continua até atingir a estabilidade. Os modelos matemáticos são utilizados para prever até que ponto a pluma vai migrar antes de se tornar estável e de contaminar fontes potenciais que poderiam pôr em risco a saúde humana e o meio ambiente. Se a pluma não encontra nem um ponto de exposição antes de sua completa remediação, significa que não existe risco potencial para os receptores humanos e ecológicos (EPA, 1998).

A condição necessária para que a pluma de hidrocarbonetos retroceda em vez de se expandir e atingir potenciais usuários da água subterrânea é que a taxa de biodegradação seja maior do que a taxa de migração. As taxas dependem do tipo e da concentração do contaminante, da comunidade microbiana indígena e das condições hidrogeológicas e da subsuperfície (CORSEUIL e ALVAREZ, 1996).

A Figura 8 ilustra o comprimento da pluma dos compostos BTEX sob influência do etanol. Na ausência do etanol, a biodegradação dos compostos BTEX ocorre a uma certa taxa de biodegradação λ^8 . Os estudos do CORSEUIL (1997), mostram que se etanol e BTEX são disponíveis como substrato, o BTEX não vai degradar enquanto as concentrações do etanol forem superiores a um determinado limite, cujo valor varia para cada caso, em função das características locais. Conseqüentemente, enquanto as concentrações do etanol permanecerem acima deste limite, a taxa constante de biodegradação do BTEX é aproximadamente zero⁹. Quando as concentrações do etanol se reduzem abaixo deste limite, a biodegradação dos compostos BTEX ocorre a uma dada taxa de biodegradação λ .

⁸ λ neste caso taxa uniforme de degradação média ponderada entre a taxa de biodegradação anaeróbia no centro da pluma e a taxa de biodegradação aeróbia nas bordas da pluma.

⁹ Constante de biodegradação \sim zero: representa uma hipótese no estudo do CORSEUIL (1997), que deverá ser verificada em campo e laboratório.

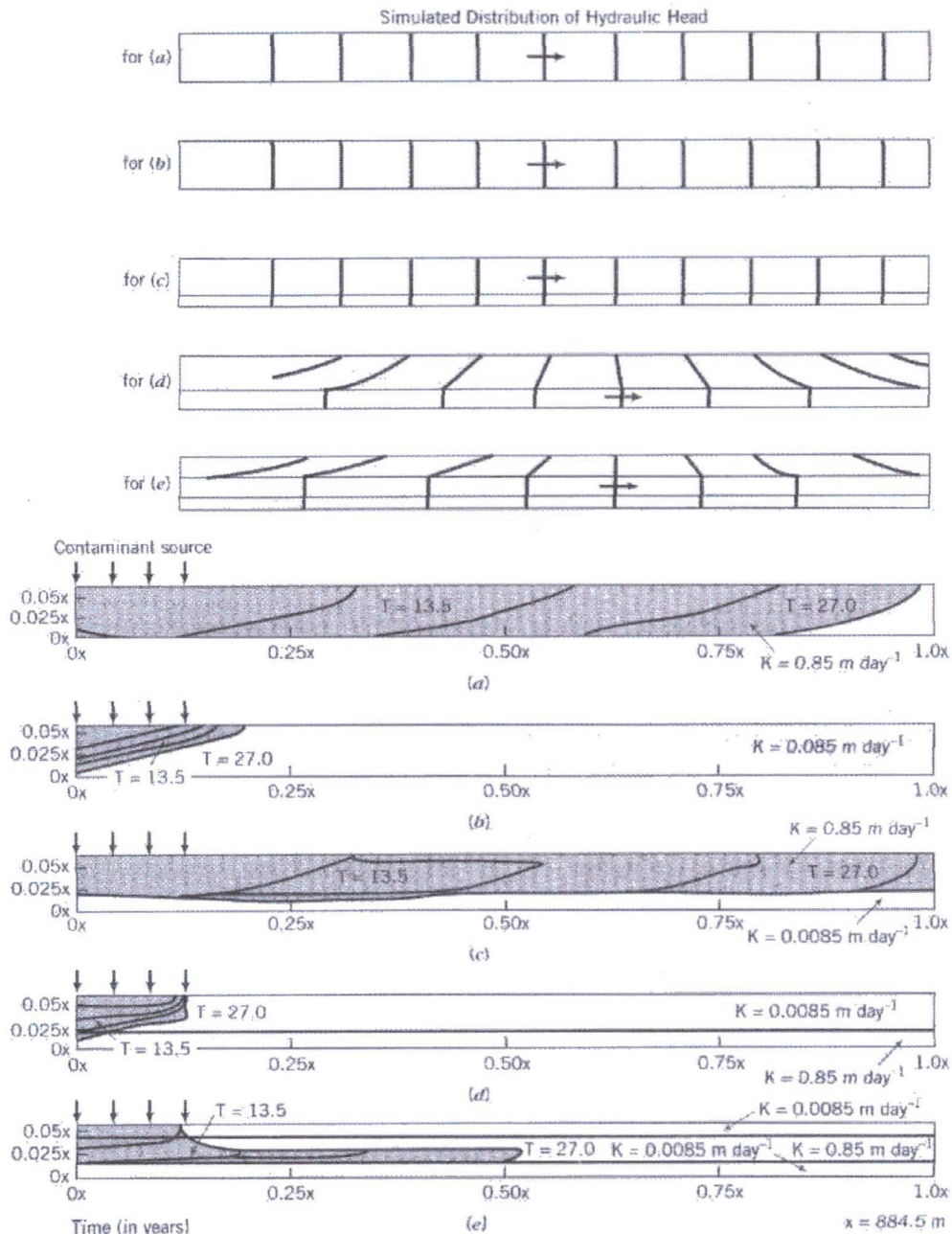


FIGURA 5 - FORMATOS DE PLUMAS VARIÁVEIS NO TEMPO (T) EM ANOS, EM FUNÇÃO DE DIFERENTES PADRÕES DE CAMADAS (DOMENICO E SCHWARTZ, 1997).

Na presença do etanol pode ser observado um período adaptação antes da biodegradação dos compostos BTEX. A pluma de etanol se movimenta mais rápido que a pluma dos BTEX, pois o etanol não é adsorvido pelo solo e é transportado à velocidade da água subterrânea (AMERICAN METHANOL INSTITUTE, 1998). Pode-se então concluir que a taxa constante de biodegradação do etanol controla o comprimento das plumas de etanol, e conseqüentemente controla o aumento do comprimento nas plumas BTEX.

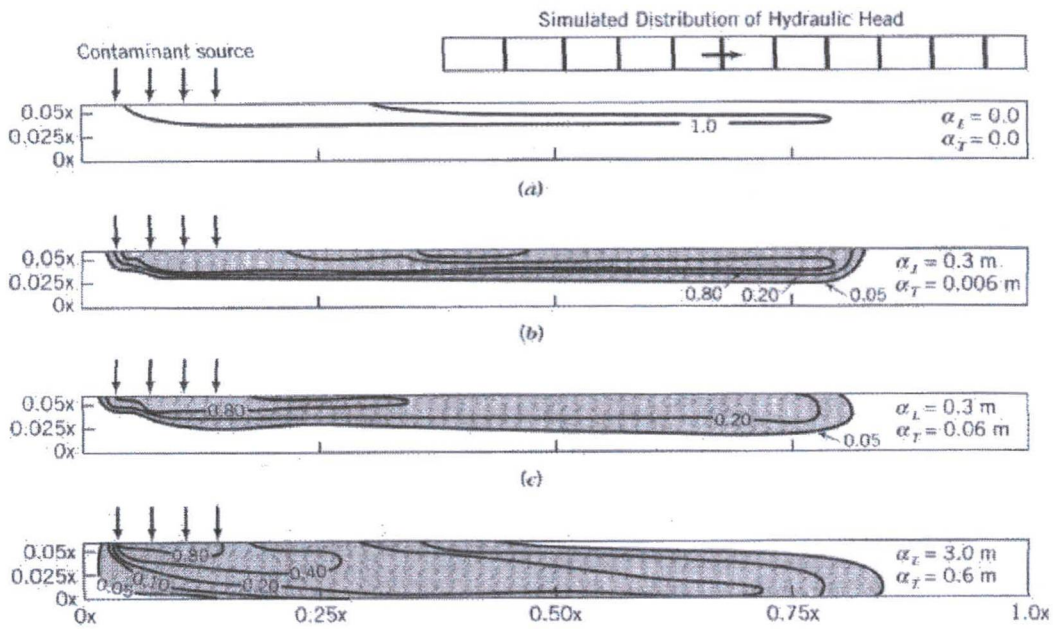


FIGURA 6 - VARIAÇÃO DOS FORMATOS DE PLUMAS EM FUNÇÃO DA DISPERSIVIDADE LONGITUDINAL E TRANSVERSAL (DOMENICO E SCHWARTZ, 1997)

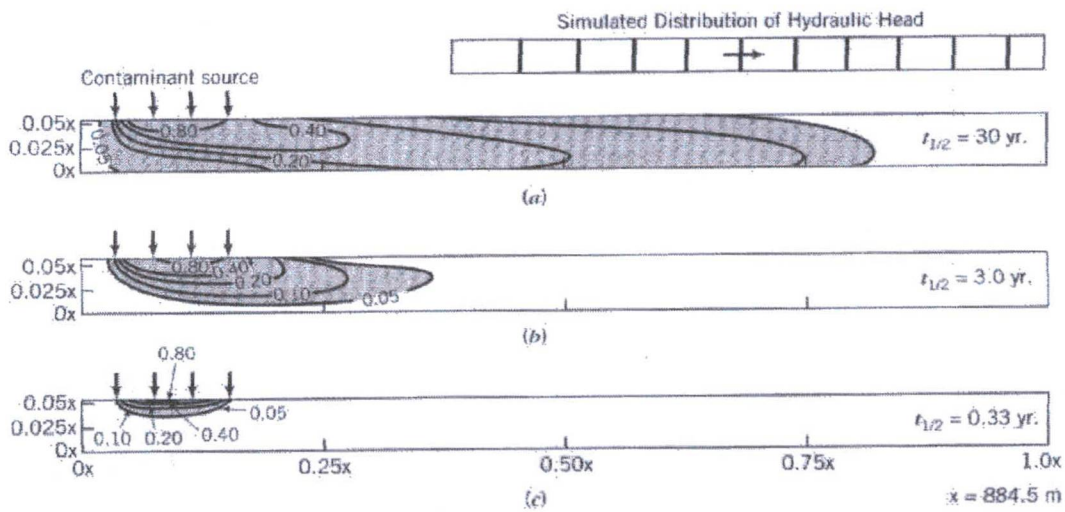


FIGURA 7 - VARIAÇÃO DOS FORMATOS DE PLUMAS EM FUNÇÃO DA MEIA VIDA DA REAÇÃO CINÉTICA (DOMENICO E SCHWARTZ, 1997)

Os estudos realizados no Estado Norte-Americano do Texas (MACE et al., 1997) demonstraram que os comprimentos das plumas do benzeno são da ordem de 75 m, atingindo áreas de cerca de 10.000 m² ao redor da fonte de contaminação. As verificações realizadas sobre a influência da condutividade hidráulica sugerem que o efeito desta propriedade do

aquífero sobre a extensão da pluma é pouco significativo, exceto nos casos de aquíferos kársticos Edwards, para os quais os dados obtidos nestes estudos resultaram em comprimentos de pluma do benzeno significativamente maiores, acima de 2.000 m.

Outros estudos realizados na Califórnia (AMERICAN METHANOL INSTITUTE, 1998) mostraram que os comprimentos das plumas de BTEX tendem a aumentar em aproximadamente 27% na presença do etanol. Estudos apresentados pelo American Methanol Institute, (1998) sob condições anaeróbias, mostram que o comprimento das plumas de BTEX aumenta entre 16% e 34% na presença do etanol, conforme apresentado na Tabela 8. Por intermédio das simulações matemáticas, que correspondem a aproximações da situação real, pode-se controlar o transporte da contaminante e avaliar a expansão das plumas de contaminação.

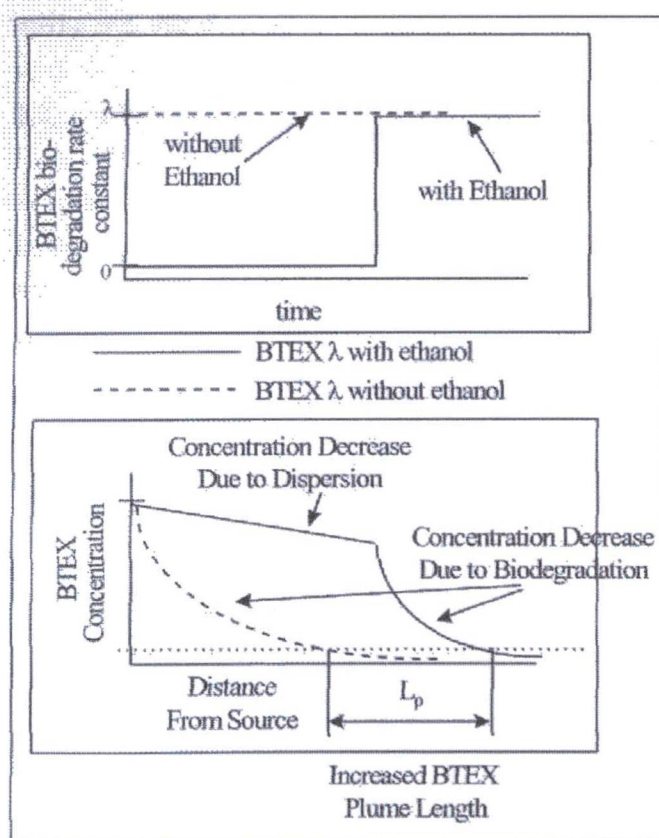


FIGURA 8 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA EVOLUÇÃO DO COMPRIMENTO DA PLUMA DEVIDO À FORMAÇÃO DE RETARDAMENTO NA BIODEGRADAÇÃO DE BTEX INDUZIDO PELA PRESENÇA DE ETANOL (AMERICAN METHANOL INSTITUTE, 1998)

TABELA 8 - CRESCIMENTOS ESPERADOS NO COMPRIMENTO DE PLUMAS DE BENZENO (AMERICAN METHANOL INSTITUTE, 1998)

v (m/ano)	COMPRIMENTO DA PLUMA 1 (PL1) (m)	COMPRIMENTO DA PLUMA 2 (PL2) (m)	PL2 – PL1	DIFERENÇA %
$f_{oc} = 0,005$				
0,445	1,5	1,8	0,3	22%
4,45	7,9	10	2,1	27%
44,5	67	85,3	18,3	27%
$f_{oc} = 0,002$				
0,445	1,8	2,1	0,3	17%
4,45	11,5	14,6	3,1	27%
44,5	100,6	128	27,4	27%
$f_{oc} = 0,01$				
0,445	0,9	1,05	0,15	19%
4,45	5,1	6,5	1,4	27%
44,5	44,2	59,4	15,3	34%
Comprimento da pluma 1 = Benzeno sem influência de etanol Comprimento da pluma 2 = Benzeno sob influência de etanol v - velocidade da água subterrânea f_{oc} - conteúdo de carbono orgânico				

2.10 – Modelos de simulação: aplicação e limitações

Os modelos matemáticos para simulação do efeito da biodegradação no transporte e destino de contaminantes em águas subterrâneas são usados para determinar até que ponto os contaminantes migram e se os receptores vão ser afetados. Os modelos computacionais de simulação representam uma ferramenta fundamental no estudo dos efeitos da contaminação de águas subterrâneas por hidrocarbonetos de petróleo e sua correspondente bioremediação. Dada a enorme complexidade dos processos envolvidos, a simulação da evolução de seus compostos é importante na determinação de medidas necessárias em situações de

comprometimento dos lençóis subterrâneos. As simulações realizadas com estes modelos representam aproximações dos fenômenos que ocorrem na realidade, e tem por objetivo a previsão das plumas de contaminação (deslocamento, comprimento), determinação da eficiência da atenuação natural por bioremediação em um dado local, elaboração de projetos de remediação, bombeamento e tratamento de águas subterrâneas.

A seguir, apresenta-se uma breve descrição de alguns dos principais modelos computacionais atualmente disponíveis para simulação de contaminação de águas subterrâneas por compostos BTEX e sua remediação.

2.10.1 – Bioscreen

O programa de simulação de atenuação natural “*Bioscreen*” se baseia no modelo analítico tridimensional de transporte de solutos de Domenico (EPA, 1996). Este modelo considera uma fonte plana, vertical, penetrando totalmente no escoamento subterrâneo, como modo de simular a liberação de compostos orgânicos na água em movimento. Adicionalmente, a solução de Domenico leva em consideração os efeitos do transporte por advecção, dispersão tridimensional, adsorção e decaimento de primeira ordem. Trata-se, na realidade, de um modelo simplificado, de fácil aplicação, que simula a remediação de hidrocarbonetos dissolvidos através de atenuação natural em áreas de derramamento de combustível. O modelo é capaz de simular a biodegradação tanto em condições aeróbias quanto anaeróbias. O software, desenvolvido sob a forma de planilha e macros do programa Microsoft Excel, foi desenvolvido pela Divisão de Transferência Tecnológica do “Air Force Center for Environmental Excellence – AFCEE” da força aérea dos Estados Unidos da América. A Figura 9 apresenta um exemplo da tela de entrada de dados do modelo, em sua versão em língua portuguesa, elaborada pela Universidade Federal de Santa Catarina.

Neste programa, a solução de Domenico foi adaptada, resultando em três tipos distintos de modelos, representando:

- transporte de solutos sem decaimento:

Utilizado para a previsão do movimento de solutos conservativos (não degradantes) tais como cloretos; neste modelo, os únicos mecanismos de atenuação considerados são a dispersão nas direções longitudinal, transversal e vertical, e a adsorção de contaminantes na matriz de solo;

- transporte de solutos com decaimento de primeira ordem:

Neste modelo, a taxa de degradação do soluto é proporcional à sua concentração: quanto maior a concentração, maior a taxa de degradação; neste caso, o coeficiente

de decaimento de primeira ordem é utilizado como parâmetro de calibragem, para ajuste dos resultados do modelo aos dados de campo. Com este procedimento, as incertezas em vários dos parâmetros (dispersão, absorção, biodegradação, etc.) são reduzidas a um único parâmetro de calibragem. Este modelo também não contempla características específicas locais, tais como a disponibilidade de receptores de elétrons. Além disto, não considera nenhuma biodegradação de constituintes dissolvidos na zona de origem.

- transporte com reação de biodegradação “instantânea”:

A hipótese de reação instantânea se constitui em um método mais preciso de previsão dos processos de atenuação natural. Através dele, as concentrações das massas de contaminantes em uma determinada seção e instante, dentro do campo de escoamento, são corrigidas subtraindo-se 1 mg/l de massa orgânica para cada mg/l da capacidade total de biodegradação fornecida por todos os receptores de elétrons, seguindo a premissa de reação instantânea.

As principais questões às quais o programa se destina a responder são:

- determinação da extensão da pluma de contaminantes:

O modelo é capaz de prever a extensão máxima da migração da pluma, permitindo assim prever e avaliar os efeitos sobre pontos de exposição potencial (como por exemplo poços de captação de água, áreas de recarga de aquíferos ou propriedades de contorno da área).

- avaliação da persistência da pluma frente aos processos de atenuação natural:

O programa utiliza uma representação do balanço simples de massa baseada na massa de hidrocarbonetos dissolúveis na fonte, e a taxa de saída de hidrocarbonetos desta zona para estimar a concentração na zona ao longo do tempo. Devido a utilização de decaimento exponencial na fonte, os tempos de duração da pluma resultam longos, normalmente na faixa de 5 a 500 anos.

A utilização do modelo “*Bioscreen*” é especialmente recomendada em dois casos específicos:

- para avaliação da viabilidade da remediação através de atenuação natural em uma determinada área:

Neste caso, o programa pode ser utilizado nos momentos iniciais da contaminação, para determinar se um programa de campo para atenuação natural pode ser utilizado para uma determinada área. Neste caso em geral, alguns dados de entrada

podem não estar disponíveis – nestas situações, valores típicos podem ser utilizados. O programa pode também ser utilizado para auxílio no desenvolvimento de planos de monitoramento de longo prazo para projetos de remediação através de atenuação natural.

- como um modelo primário de remediação através de atenuação natural em áreas de menores dimensões:

O modelo é indicado para avaliação da remediação natural em áreas de pequenas dimensões – para áreas de grandes dimensões e intensa contaminação, pode ser indicada a utilização de modelos mais sofisticados, como o modelo “*Bioplume*” descrito mais adiante.

As principais limitações do modelo são:

- sendo um modelo analítico, o “*Bioscreen*” assume condições de escoamento subterrâneo simples, e assim, não deve ser aplicado em situações onde sistemas de bombeamento criem campos de escoamento complexos;
- como ferramenta de análise, o “*Bioscreen*” apenas aproxima os processos mais complicados que ocorrem no campo, e portanto, sua aplicação não é recomendada para situações onde os resultados devam reproduzir com precisão as condições de campo – neste caso, modelos numéricos mais abrangentes devem ser utilizados.

BIOSCREEN Sistema de Suporte de Decisão de Atenuação Natural
 Versão em português / Universidade Federal de Santa Catarina Versão 1.4

1. HIDROLOGIA
 Velocidade Intersticial* Vs 2,8 (m/ano)
 ou
 Condutividade Hidráulica K 1,0E-04 (cm/s)
 Gradiente Hidráulico i 0,018 (m/m)
 Porosidade n 0,2 (-)

2. DISPERSÃO
 Dispersividade Longitudinal* alpha x 0,6 (m)
 Dispersividade Transversal* alpha y 0,1 (m)
 Dispersividade Vertical* alpha z 0,0 (m)
 ou
 Comprimento Estimado da Pluma Lp 11,2 (m)

3. ADSORÇÃO
 Fator de Retardo* R 1,30 (-)
 ou
 Densidade do Solo rho 1,7 (kg/l)
 Coeficiente de Partição Koc 58,88 (L/kg)
 Fração de Carbono Orgânico foc 6,0E-4 (-)

4. BIODEGRADAÇÃO
 Coef. de Decaim. de 1a. Ordem* lambda 1,7E-1 (por ano)
 ou
 Meia-Vida do Soluto t-1/2 0,50 (ano)
 ou Modelo de Reação Instantânea
 Delta do Oxigênio* DO (mg/L)
 Delta do Nitrato* NO₃ (mg/L)
 Observed Ferrous Iron* Fe₂₊ (mg/L)
 Delta do Sulfato* SO₄ (mg/L)
 Metano observado* CH₄ (mg/L)

5. GERAL
 Comprim. de Área Modelada* 14,5 (m)
 Largura de Área Modelada* 8 (m) W
 Tempo de Simulação* 6,00 (anos) t

6. DADOS DA FONTE
 Espessura da Fonte na Zona Satur.* 2 (m)
 Regiões da Fonte:

Largura* (m)	Conc. (mg/L)*
0	0
0	0
8	7,253
0	0
0	0

 Meia-Vida da Fonte (ver Help):

Reação Inst. (ano)	1a. Ordem
4	0,4

 Massa Solúvel 0,41 (Kg)
 na fonte NAPL Solo

7. DADOS DE CAMPO PARA COMPARAÇÃO

Concentração (mg/L)	7,253	2,293	2,052	1,157	1,248						
Distância da fonte (m)	0,00	1,45	2,90	4,35	5,80	7,25	8,70	10,15	11,60	13,05	14,50

 Concentrações na linha central obtidas pela monitoração de poços
 Se não há dados deixe em branco ou Entre com "0"

8. ESCOLHA O TIPO DE SAÍDA PARA VER:
 CALCULAR LINHA CENTRAL CALCULAR PLUMA 2D Ajuda Recalcular esta página
 Ver Saída de Dados Ver Saída de Dados Entrar com Exemplo de Entrada de Dados Restaurar Fórmulas para Vs, Dispersividades, R, lambda, e outros

Instruções para Entrada de Dados:
 1. Entre com o valor diretamente... ou
 2. Calcule pelo preenchimento das células cinzas abaixo. (Para restaurar as fórmulas, clique o botão abaixo).
 Variável* Dado usado diretamente no modelo.
 Valbr calculado pelo modelo. (Não entre com nenhum dado).

Benzeno Anexo I Run Name 115 ou 0,02

FIGURA 9 – TELA DE ENTRADA DE DADOS DO MODELO “*BIOSCREEN*”

2.10.2 – Bioplume III

O modelo “*Bioplume III*” é um modelo bi-dimensional, de diferenças finitas, para simulação da atenuação natural de contaminantes orgânicos em águas subterrâneas, pelos processos de advecção, dispersão, absorção e biodegradação. O modelo simula a biodegradação de contaminantes orgânicos utilizando um número de receptores aeróbios e anaeróbios de elétrons: oxigênio, nitrato, ferro (III), sulfato e dióxido de carbono.

O programa faz parte, juntamente com o programa “*Bioscreen*” anteriormente descrito, de um pacote mais amplo, desenvolvido pela Divisão de Transferência Tecnológica do AFCEE da Força Aérea dos Estados Unidos da América. Se baseia no Modelo do Método das Características do U.S. Geological Survey - USGS, de julho de 1989. Seu algoritmo foi inicialmente desenvolvido para modelar a atenuação natural de contaminantes em águas subterrâneas, considerando os processos de advecção, dispersão, absorção e biodegradação. O programa simula a bioremediação de contaminantes orgânicos usando receptores aeróbios e anaeróbios de elétrons, e resolve a equação do transporte seis vezes, para determinar o destino e transporte de hidrocarbonetos e os receptores de elétrons e sub-produtos das reações. Para os casos em que o ferro (III) é utilizado como receptor de elétrons, o modelo simula a produção e transporte de ferro (II) e ferro ferroso.

Da mesma forma que no programa “*Bioscreen*”, três expressões cinéticas distintas podem ser utilizadas para simular as reações aeróbias e anaeróbias de biodegradação: decaimento de primeira ordem, reação instantânea e cinética Monod. O princípio da superposição é utilizado para combinar a pluma de hidrocarbonetos com a(s) pluma(s) dos receptores de elétrons. O Programa é o terceiro da série “*Bioplume*”, que inclui também os antecessores “*Bioplume I*” (baseado na biodegradação aeróbia de hidrocarbonetos, simulada como uma reação instantânea entre hidrocarbonetos e oxigênio) e “*Bioplume II*” (incorpora ao seu antecessor um modelo bidimensional de transporte de solutos, traçando duas plumas, a do oxigênio e dos hidrocarbonetos, para cada espaço de tempo – o modelo simula ainda a biodegradação anaeróbia como decaimento de segunda ordem nas concentrações de hidrocarbonetos). A terceira versão da série, o programa “*Bioplume III*”, tem como principal alteração sobre o programa antecessor a inclusão de uma sofisticada plataforma de modelagem de águas subterrâneas.

2.10.3 – Resumo dos principais modelos

A Tabela 9 apresenta descrições resumidas dos principais modelos para simulação do transporte de contaminantes com biodegradação atualmente disponíveis.

TABELA 9 - MODELOS DE TRANSPORTE E BIODEGRADAÇÃO
(KELLEY et al., 1996)

MODELO (ANO)	DESCRIÇÃO
BIO1D (1988)	1-D, aeróbico e anaeróbico, Monod
BIOSCREEN (1996)	1-D, modelo de planilha analítica baseado no modelo de Domenico; decaimento de primeira ordem ou instantâneo; múltiplos receptores de elétrons (oxigênio, nitrato, sulfato)
BIOPLUME I (1986)	1-D, aeróbico, Monod
BIOPLUS (1987)	2-D, aeróbico, Monod
BIOPLUME II (1987)	2-D seccional (área ou vertical); aeróbico e instantâneo (oxigênio limitado); anaeróbico com decaimento de primeira ordem
BIOPLUME III (1998)	2-D seccional (área ou vertical); aeróbico e anaeróbico; de primeira ordem constante, instantâneo ou Monod; múltiplos receptores de elétrons (oxigênio, nitrato, sulfato)
BIOTRANS (1994)	2-D (área); aeróbico instantâneo (oxigênio limitado); aeróbico quanto ao decaimento de primeira ordem; múltiplos tipos de contaminantes
BIOF&T (1996)	2-D, seção vertical plana ou radialmente simétrica; aeróbico instantâneo (oxigênio limitado) ou Monod; anaeróbico como Monod ou decaimento de primeira ordem; escoamento saturado ou não saturado
BIOREM (1996)	3-D, aeróbico instantâneo (oxigênio limitado) ou Monod; anaeróbico como Monod ou decaimento de primeira ordem; múltiplos receptores de elétrons (oxigênio, nitrato, ferro, sulfato, dióxido de carbono)
HBGC1223D (1999)	1-D, 2-D ou 3-D, simulação de transporte hidrológico não-isotérmico e cinética biogeoquímica e/ou reações de equilíbrio em meios saturados
BioTRENDS (1998)	2-D, calcula taxas de degradação de primeira ordem utilizando o método do traçador conservativo; determina o grau de atenuação natural baseado numa comparação automatizada de dados analíticos de projeto e critérios da EPA; pode ser operado em conjunto com o modelo "Bioscreen".
RBCA Tool Kit	1-D, modelo matemático de exposição e migração dos contaminantes; prevê o comportamento do sítio e permite analisar e selecionar medidas alternativas de remediação.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 – Metodologia

A metodologia utilizada neste trabalho para avaliação do processo de biodegradação dos compostos BTEX presentes na gasolina em mistura com 24% de etanol, assim como para o estudo dos comprimentos de plumas de BTEX nestas condições, consistiram, inicialmente, em uma análise dos dados experimentais de campo e laboratório para avaliação dos comprimentos de plumas, considerando a biodegradação cinética de primeira ordem dos compostos.

Os dados experimentais de campo foram utilizados dentro do modelo de simulação de atenuação natural “*Bioscreen*” (EPA, 1996), o qual leva em consideração os efeitos do transporte por advecção, dispersão, adsorção e decaimento de primeira ordem. Utilizando o modelo “*Bioscreen*”, se simulou a remediação de hidrocarbonetos dissolvidos através de atenuação natural, em áreas de derramamento de gasolina.

Os dados experimentais utilizados no presente trabalho correspondem à área de estudo da Fazenda Experimental da Ressacada, em Florianópolis, Santa Catarina, de propriedade da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC/CENPES/PETROBRÁS, 1999 e CORSEUIL et al., 2000).

3.2 – Dados experimentais do microcosmo

Para a realização das simulações, foram utilizados dados experimentais de microcosmo, das taxas de degradação para os compostos BTEX e etanol, obtidos a partir do trabalho de BENETTI, 1999. As taxas de degradação foram ajustadas por meio de um programa de regressão e ajuste de curvas. As taxas de degradação ajustadas são apresentadas na Tabela 10 para compostos BTEX com e sem influência de etanol o tratamento “T1”, que representa a degradação dos compostos BTEX na ausência do etanol e para o tratamento “T2”, que representa a degradação dos compostos BTEX na presença do etanol.

TABELA 10 - VALORES DA TAXA DE DEGRADAÇÃO OBTIDOS EM MICROCOSMOS (cinética de 1º ordem global)

COMPOSTO	K₁ – SEM INFLUÊNCIA DE ETANOL (ano⁻¹)	K₂ – COM INFLUÊNCIA DE ETANOL (ano⁻¹)
Benzeno	20,075	11,351
Tolueno	25,367	7,957
O -Xileno	9,380	7,628
Etanol	-	12,629

3.3 – Dados experimentais de campo

Os dados de campo utilizados no estudo são resultados da pesquisa preparada pelo Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, em parceria com o CENPES e a PETROBRÁS (UFSC/CENPES/PETROBRAS, 1999). As taxas de degradação da área experimental foram corrigidas para os processos de advecção, dispersão e diluição usando a taxa de atenuação do brometo de potássio. Os valores das taxas de degradação corrigidas são overall e são apresentados na Tabela 11, onde se pode observar diferença das taxas obtidas em relação àquelas obtidas no microcosmo, apresentadas na Tabela 10.

TABELA 11 - TAXAS DE DEGRADAÇÃO CORRIGIDAS COM BROMETO (CORSEUIL et al., 2000)

COMPOSTO	k (ano⁻¹)
Benzeno	0,17
Tolueno	0,41
Etilbenzeno	0,30
m,p-Xileno	0,07
O-Xileno	0,15
Etanol	0,42

A partir dos valores apresentados nas Tabelas 10 e 11, pode-se observar que para as condições de laboratório, o coeficiente ajustado aos dados experimentais resulta em taxas de biodegradação muito mais elevadas do que aquelas obtidas para os dados de campo. Isto pode em parte ser explicado pelas diferentes condições dos meios utilizados para os testes em laboratório e na área experimental. De maneira geral, no laboratório as condições de homogeneidade e compactação da amostra de solo diferem daquelas encontradas em campo. Características determinantes no processo de biodegradação, tais como compactação do solo, dispersividade, gradiente hidráulico, etc. são nitidamente distintas nas condições de campo e no laboratório, o que dificulta a extrapolação de dados de laboratório para os estudos de campo. Em geral, a experiência tem demonstrado que as informações obtidas para o microcosmo são aplicáveis somente para estimativa das taxas de degradação. Assim, para a realização deste estudo, foram utilizados os dados obtidos na área experimental, desconsiderando-se aqueles obtidos em laboratório.

3.4 – Área experimental

3.4.1 – Localização

A Fazenda Experimental da Ressacada (Figura 10), se localiza no Sul da Ilha de Santa Catarina (município de Florianópolis, SC), próximo ao Aeroporto Hercílio Luz, e possui uma área de 5.600 m². A região é plana, com elevações que variam suavemente entre -0,10 e 0,50 m em relação ao nível médio das marés (UFSC/CENPES/PETROBRÁS, 1999).

3.4.2 – Caracterização física da área

Através de sondagens e análises granulométricas realizadas, o solo foi caracterizado como sendo uma areia fina, cinza, de granulometria uniforme e com condutividade hidráulica média adotada de $6,6 \times 10^{-5}$ cm/s. A porosidade efetiva foi determinada no Laboratório de Solos da Universidade Federal de Santa Catarina, resultando através dos ensaios realizados $n_e = 0,2$. Para monitoramento do deslocamento da pluma de contaminação de gasolina e do traçador, foram instalados 45 poços, cada um possuindo de 4 a 5 pontos de monitoramento, em profundidades variando de 0,5 a 5,0 m. A velocidade real média durante um período de 11 meses de experimento foi de 1,1 m/ano.

3.4.3 – Fonte de contaminação da área experimental

O processo de contaminação da área experimental começou no dia 1º de dezembro de 1998. Foram utilizados 100 L de gasolina comercial, contendo 24% de etanol. Antes do

derramamento da gasolina, foi adicionado no ambiente subterrâneo uma solução de 1 kg de brometo de potássio, servindo como indicador da água subterrânea. As concentrações do traçador de brometo de potássio serviram para corrigir as taxas de degradação dos compostos BTEX e etanol, e para ajuste da velocidade intersticial e dispersividade longitudinal, conforme se apresenta no capítulo Resultados e Discussões.

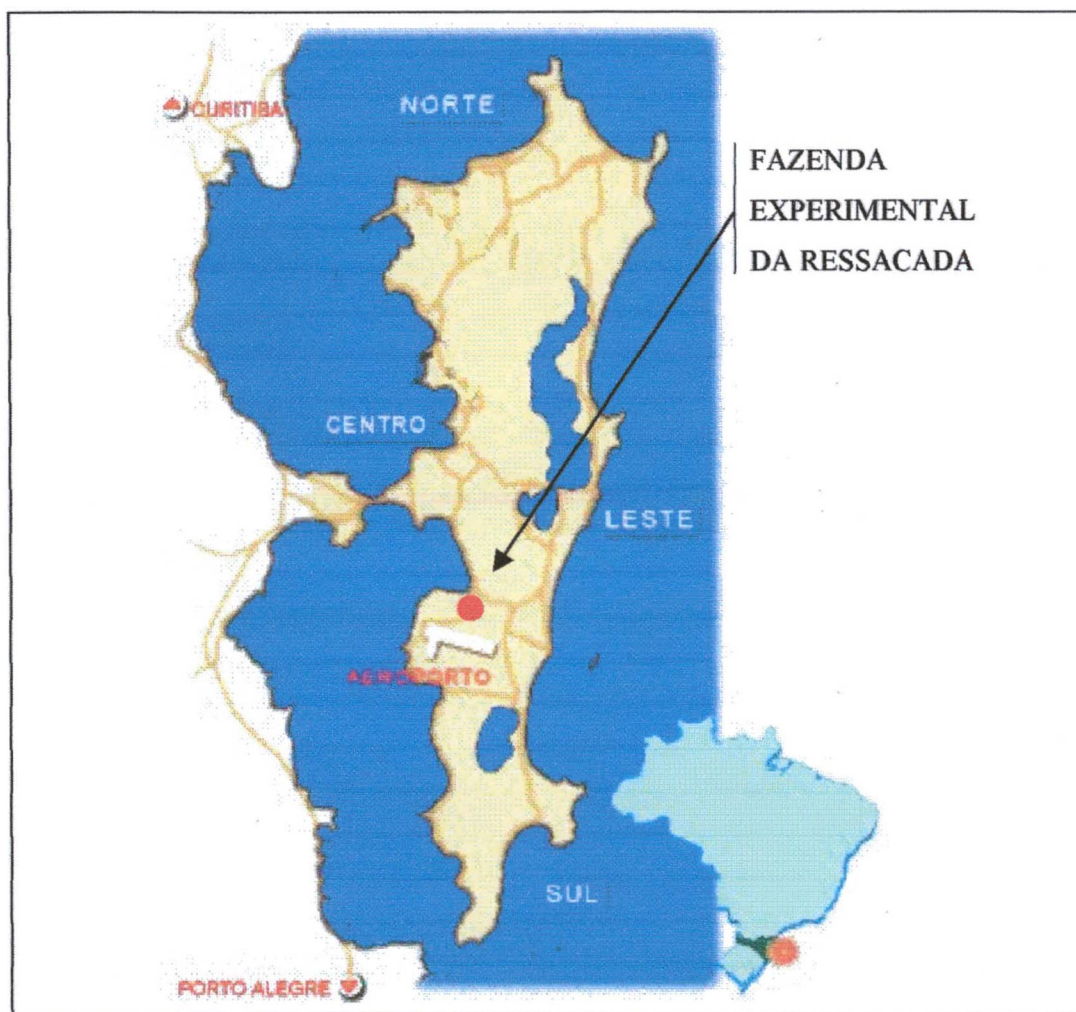


FIGURA 10 – ILHA DE SANTA CATARINA – LOCALIZAÇÃO DA ÁREA EXPERIMENTAL

3.5 – Procedimento de cálculo

Por meio de simulações utilizando o modelo “*Bioscreen*” – Sistema de Suporte de Decisão de Atenuação Natural, em sua versão em língua portuguesa, procurou-se avaliar os comprimentos das plumas de contaminação dos compostos BTEX, com e sem influência de etanol, ao longo de períodos de 2, 4 e 6 anos. Para cada um dos períodos de simulação,

avaliou-se a degradação do etanol, determinando-se o tempo necessário para o início do processo de biodegradação dos compostos BTEX, tendo em vista o fato de que o etanol é biodegradado preferencialmente, antes dos compostos BTEX.

Na presença de etanol, como é o caso da gasolina comercializada no Brasil, em uma mistura de 24%, ocorre um retardamento da biodegradação dos compostos BTEX, que somente começam a degradar após a degradação do etanol até que sua concentração na água subterrânea atinja um valor limite, acima do qual a degradação dos compostos BTEX é considerada inibida pela degradação preferencial do etanol.

Assim, adotou-se como hipótese de cálculo, para efeitos de simulação, que a degradação destes compostos se inicia somente após a degradação do etanol atingir a concentração de 100 mg/L¹⁰. Hipótese baseada no fato que a degradação do etanol ocorre muito rápido nesta faixa de até 100 mg/L (Corseuil, 1996). Para cada período de simulação, foi inicialmente determinada a extensão ao longo da pluma para a qual a concentração do etanol atinge este limite. Considerou-se que esta distância corresponde ao ponto de início da biodegradação dos compostos BTEX para cada caso.

O passo seguinte consistiu na simulação da degradação dos compostos BTEX, para as duas situações consideradas: com e sem presença de etanol, determinando-se os comprimentos das plumas de contaminação para os períodos de simulação adotados.

Finalmente, foram realizadas simulações para avaliação da influência da velocidade da água subterrânea sobre a degradação dos compostos BTEX e os comprimentos de pluma de contaminação resultantes. Para tanto, utilizou-se também períodos de simulação de 2, 4 e 6 anos, e velocidades do escoamento subterrâneo entre 0,15 m/ano e 50 m/ano.

Dentro do presente estudo, foram consideradas como concentrações na fonte na área de contaminação as concentrações máximas registradas desde a contaminação até o período atual. Desta forma, para os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno, m,p- xileno e o-xileno, foram consideradas como concentrações na fonte, desde a data da contaminação (1º de dezembro de 1998), os valores máximos obtidos nas análises realizadas com amostras coletadas na data de 2 de novembro de 1999. Para o etanol, foram utilizados dados da coleta de 7 de abril de 2000, quando se registrou a maior concentração deste composto.

Os dados experimentais de campo foram utilizados dentro do modelo “*Bioscreen*”, o qual leva em consideração os efeitos do transporte por advecção, dispersão, adsorção e

¹⁰ Diversos estudos (AMERICAN METHANOL INSTITUTE, 1998; CORSEUIL, 1997 e outros) demonstraram que este valor limite de concentração do etanol para início da degradação dos compostos BTEX depende das condições locais e das características do contaminante.

decaimento de primeira ordem. Os dados de entrada utilizados são apresentados nos anexos 1.1. a 1.6. O traçador de brometo de potássio serviu para calibração do modelo com os dados experimentais de campo, como mostra o Anexo 1.7., sendo ajustada a velocidade intersticial em 2,8 m/ano, a dispersividade longitudinal em 0,6 m e a condutividade hidráulica em 10^{-4} cm/s. A condutividade hidráulica obtida tem um valor maior do que os determinados experimentalmente, o que representa um fator de segurança na estimativa do tempo de deslocamento da pluma. As massas solúveis dos compostos BTEX e etanol foram calculadas com base na composição molecular da gasolina pura, considerando a presença de 24% de etanol, conforme apresentado no Anexo 2.

As densidades dos compostos, quando multiplicadas pelo volume da gasolina com 24% etanol, resultam nas massas solúveis de cada um dos compostos, que são dados de entrada do modelo de simulação “*Bioscreen*”. Outros dados de entrada utilizados na simulação, cujos valores são apresentados no Anexo 1, foram: velocidade intersticial, gradiente hidráulico, porosidade, dispersividade longitudinal e transversal, fator de retardamento, coeficiente de biodegradação, dimensões da área modelada, dados da fonte e dados de campo para comparação. Os dados de campo foram utilizados na calibração do modelo e para ajuste do fator de retardamento, para cada um dos compostos BTEX analisados. A partir dos coeficientes de partição carbono orgânico – água de cada um dos compostos, foram calculados os seus respectivos fatores de retardamento.

Concluída a calibração do modelo, foi então analisada a influência do etanol na degradação dos compostos BTEX. Para tanto, inicialmente se analisou a degradação do etanol, determinando-se para os períodos de análise, as concentrações e comprimentos de pluma, ao longo da área modelada, cuja extensão foi definida em função da distribuição de concentrações do etanol. Após a modelagem da degradação do etanol, e a determinação das extensões de pluma para as quais a concentração do etanol atingiu a concentração limite para início do processo de biodegradação dos compostos BTEX, iniciou-se a modelagem da degradação destes compostos, analisando seus comprimentos de pluma e distribuições de concentração ao longo dos períodos de análise.

Para a avaliação da influência da velocidade do escoamento subterrâneo sobre a degradação dos compostos BTEX e suas extensões de pluma, o modelo “*Bioscreen*” foi novamente aplicado, para diferentes velocidades de escoamento, variando entre 0,15 m/ano e 50 m/ano. Finalmente, foi realizada uma análise comparativa dos resultados obtidos segundo a metodologia aqui apresentada.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 – Calibragem do modelo

A calibragem do modelo “*Bioscreen*” foi inicialmente realizada a partir dos dados de campo disponíveis, conforme descrito anteriormente. A partir dos dados do traçador brometo, foi corrigida a velocidade intersticial do escoamento subterrâneo, para a qual resultou $v_s = 2,8$ m/ano, a condutividade hidráulica $K = 10^{-4}$ cm/s, o gradiente hidráulico $i = 0,018$ m/m, a dispersividade longitudinal $\alpha_x = 0,6$ m, a dispersividade transversal $\alpha_y = 0,1$ m e as taxas de degradação dos compostos, apresentadas na Tabela 11. Os demais dados de entrada do modelo, representados pelas densidades dos compostos BTEX e suas massas aplicadas na área experimental, são apresentados na Tabela 12.

A Tabela 13 apresenta os fatores de retardamento calculados para os compostos BTEX. Para o etanol, adotou-se $R = 1$, assumindo que não há retardamento. Ajustados os fatores de retardamento para os compostos, foi determinada a fração de carbono orgânico, para a qual o melhor ajuste resultou em $f_{oc} = 0,00044$.

TABELA 12 - DENSIDADE DOS COMPOSTOS BTEX PRESENTES NA GASOLINA E NO ETANOL (WIEDEMEIER, 95)

COMPOSTO	DENSIDADE (kg/m ³)	MASSA SOLÚVEL NA FONTE (kg)
Benzeno	876,5	0,41
Tolueno	866,9	2,55
Etilbenzeno	866,9	0,77
m,p- Xileno	861,0	3,07
o- Xileno	880,2	1,24
Etanol	792,0	18,96

TABELA 13 - DETERMINAÇÃO DO FATOR DE RETARDO PARA OS DEMAIS COMPOSTOS

COMPOSTO	K_{oc}^{11} (L/kg)	R
Benzeno	79	1,30
Tolueno	190	1,72
Etilbenzeno	468	2,77
m,p- Xileno	381	2,44
o- Xileno	422	2,59

4.2 – Degradação do Etanol

A simulação da degradação do etanol teve por objetivo a determinação das extensões de plumas para as quais a concentração deste composto atinge o limite de 100 mg/L, para os períodos de simulação utilizados na análise. Acima desta concentração limite, conforme mencionado anteriormente, a degradação dos compostos BTEX não ocorre. Estes comprimentos de pluma somam-se aos comprimentos das plumas de biodegradação dos compostos BTEX obtidos no modelo, estendendo assim o comprimento total das plumas, conforme ilustra a Figura 11.

TABELA 14 – EVOLUÇÃO DA PLUMA DO ETANOL

d (m) T	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
2 anos	227,5	387,3	600,0	652,4	248,8	61,7	9,4	0,8	0,0	0,0	0,0
4 anos	20,7	36,6	64,4	111,9	187,3	290,9	304,8	153,1	63,0	20,7	5,3
6 anos	1,9	3,3	5,9	10,4	18,4	32,2	55,5	92,3	145,0	139,3	77,9

4.3 – Influência do Etanol na degradação dos compostos BTEX

Com base nos resultados obtidos na aplicação do modelo para simulação da degradação do etanol, apresentados anteriormente, foram determinados os comprimentos de “lag” para os compostos BTEX, correspondentes à concentração limite do etanol de 100

¹¹ Fonte: WIEDEMEIER et al., 1995.

mg/L, situados entre os pontos sombreados na Tabela 14, que apresenta a evolução da degradação do etanol, para períodos de 2, 4 e 6 anos. Para estas plumas do etanol, foram determinadas as distâncias para as quais a concentração do etanol atinge o valor limite, apresentadas na Tabela 15. Os gráficos apresentados nas Figuras 12 a 16 apresentam os resultados obtidos para a evolução dos comprimentos das plumas dos compostos BTEX, com e sem influência do etanol. As Figuras 11 a 21 ilustram o prolongamento das plumas dos compostos BTEX sob influência do etanol.

TABELA 15 – DETERMINAÇÃO DOS COMPRIMENTOS DE “LAG” DOS COMPOSTOS BTEX

TEMPO	CONCENTRAÇÃO DO ETANOL (mg/L) ^{*12}	DISTÂNCIA DA FONTE (m)
2 anos	100	9,6
4 anos	100	15,2
6 anos	100	19,3

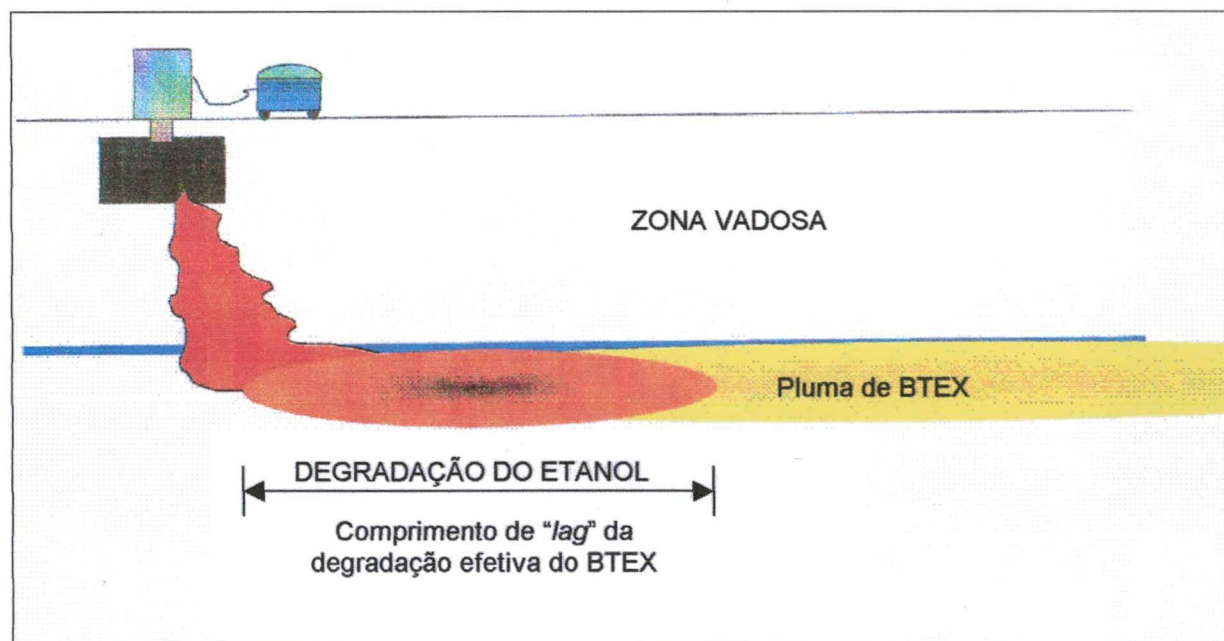


FIGURA 11 – PROLONGAMENTO DA PLUMA DEVIDO AO COMPRIMENTO DE “LAG” EM FUNÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO ETANOL (KAVANAUGH, 1999)

¹² * concentração acima de qual considerou-se que os compostos BTEX não degradam

Na presença de etanol, como é o caso da gasolina comercializada no Brasil, em uma mistura de 24%, ocorre um retardamento da biodegradação dos compostos BTEX, que somente começam a degradar após a degradação do etanol até que sua concentração na água subterrânea atinja um valor limite de 100 mg/L, valor adotada como hipótese de cálculo considerando-se que a partir de 100 mg/L o etanol degrada muito rápido. Com isto, há um alongamento das plumas de contaminação dos compostos BTEX, conforme se pode confirmar através das simulações realizadas no presente trabalho. Os comprimentos e a persistência das plumas de BTEX dependem do tempo de degradação do etanol nos aquíferos (CORSEUIL et al., 2000).

Ao longo do período de simulação, pôde-se observar que devido à presença do etanol, ocorreram alongamentos significativos da plumas de contaminação. Para o benzeno, o alongamento da pluma variou entre 80%, para período de simulação de 2 anos, até 58% para 6 anos de simulação. Para os demais compostos, observou-se: para o tolueno, alongamento de 96% para 2 anos e 86% para 6 anos de simulação; para o etilbenzeno, o alongamento variou entre 160% para 2 anos e 140% para 6 anos; para o m,p-xileno, o alongamento observado foi de 120% para 2 anos até 108% para 6 anos; e finalmente para o o-xileno, o alongamento variou entre 160% para 2 anos e 120%, para 6 anos.

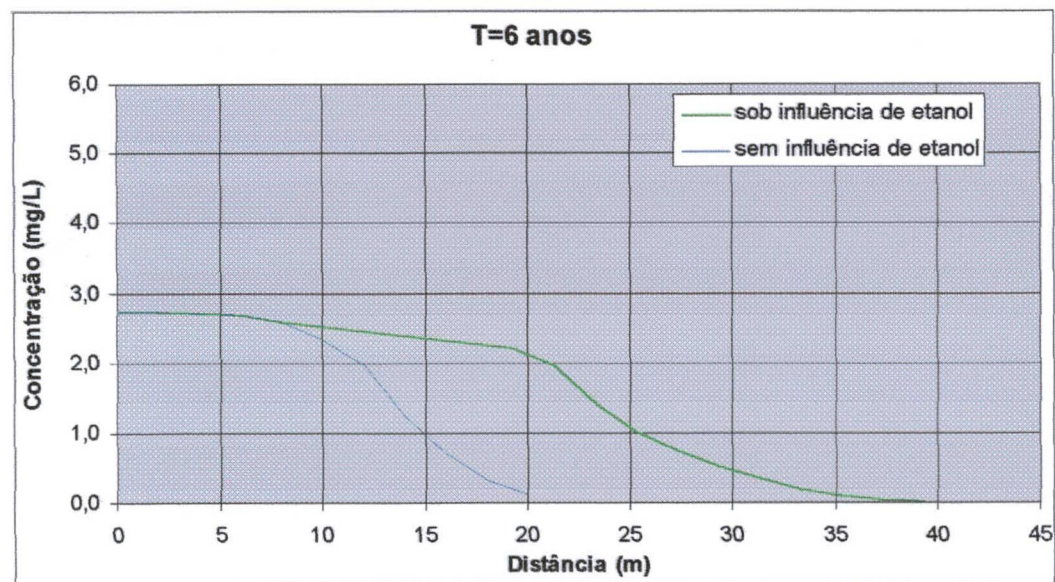
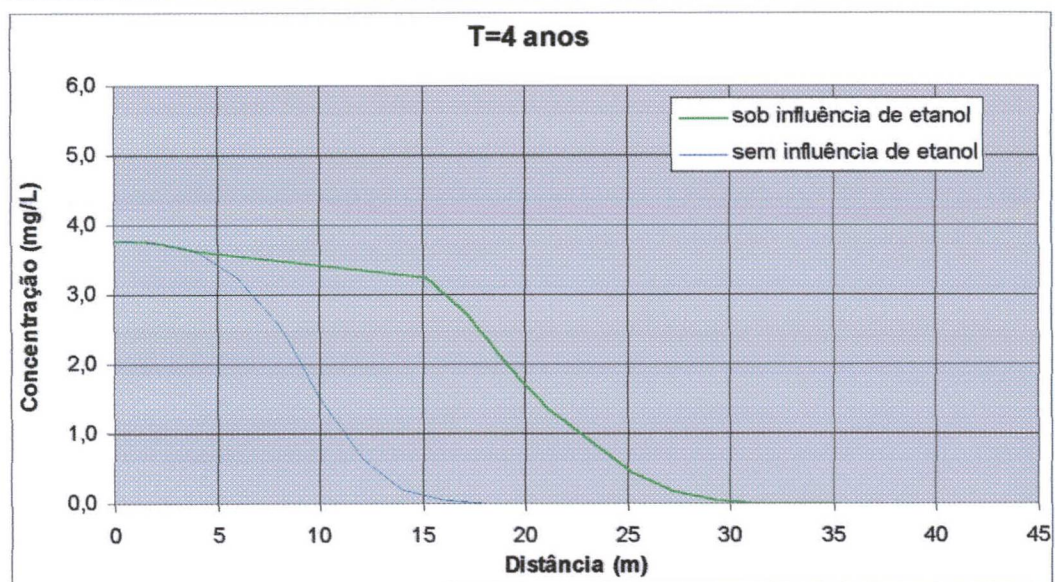
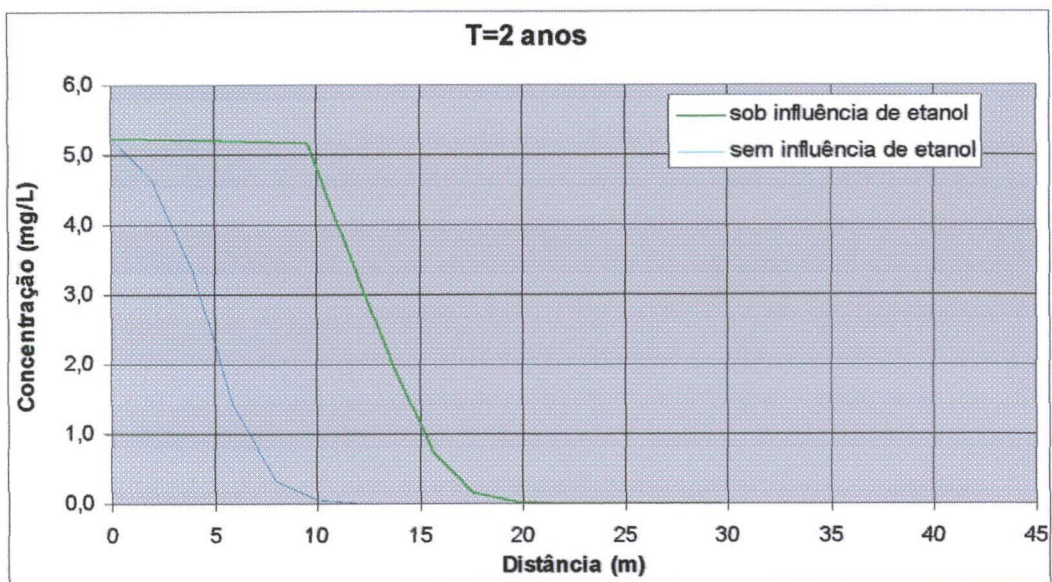


FIGURA 12 – EVOLUÇÃO DA PLUMA DE CONTAMINAÇÃO DO BENZENO

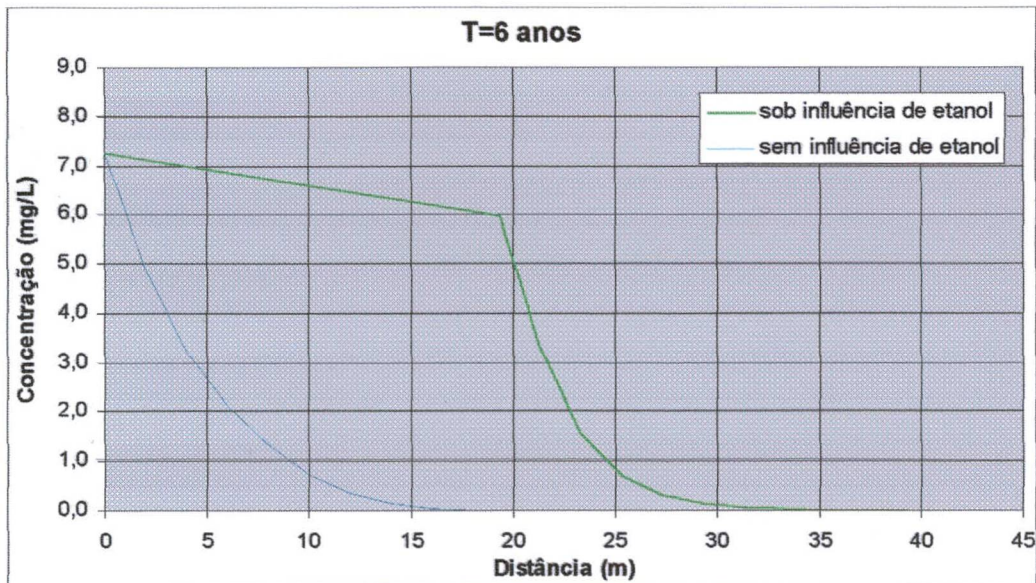
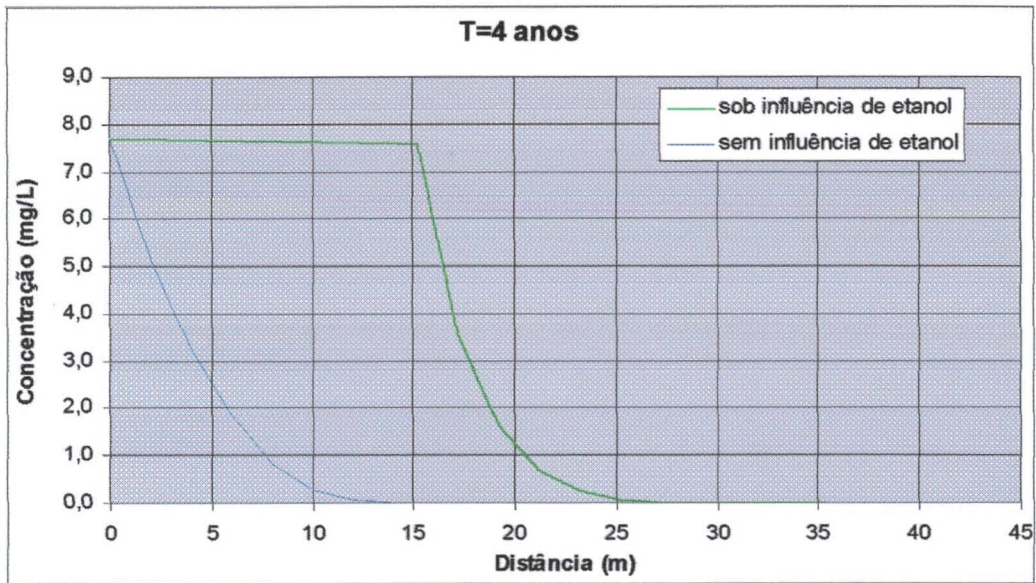
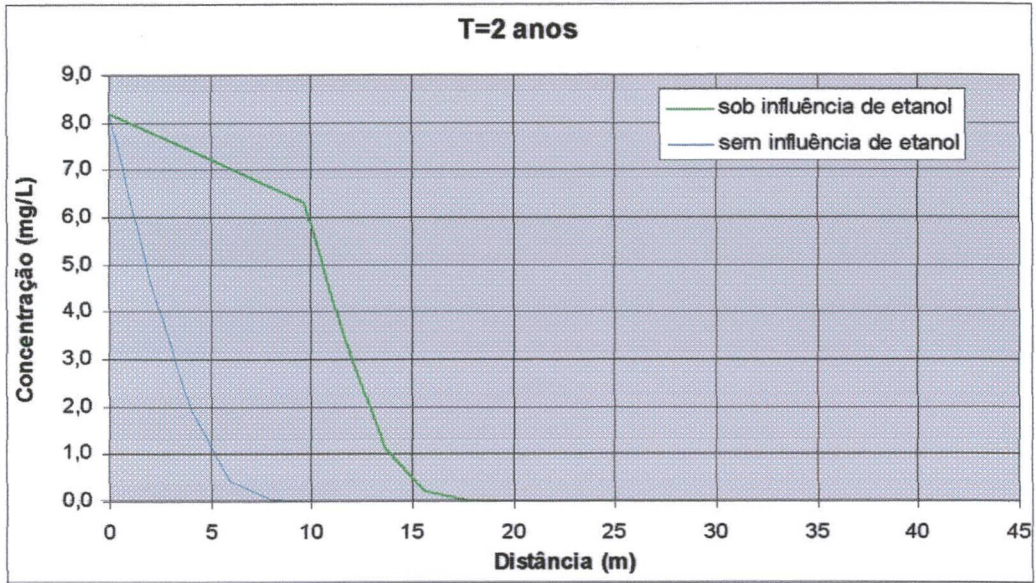


FIGURA 13 – EVOLUÇÃO DA PLUMA DE CONTAMINAÇÃO DO TOLUENO

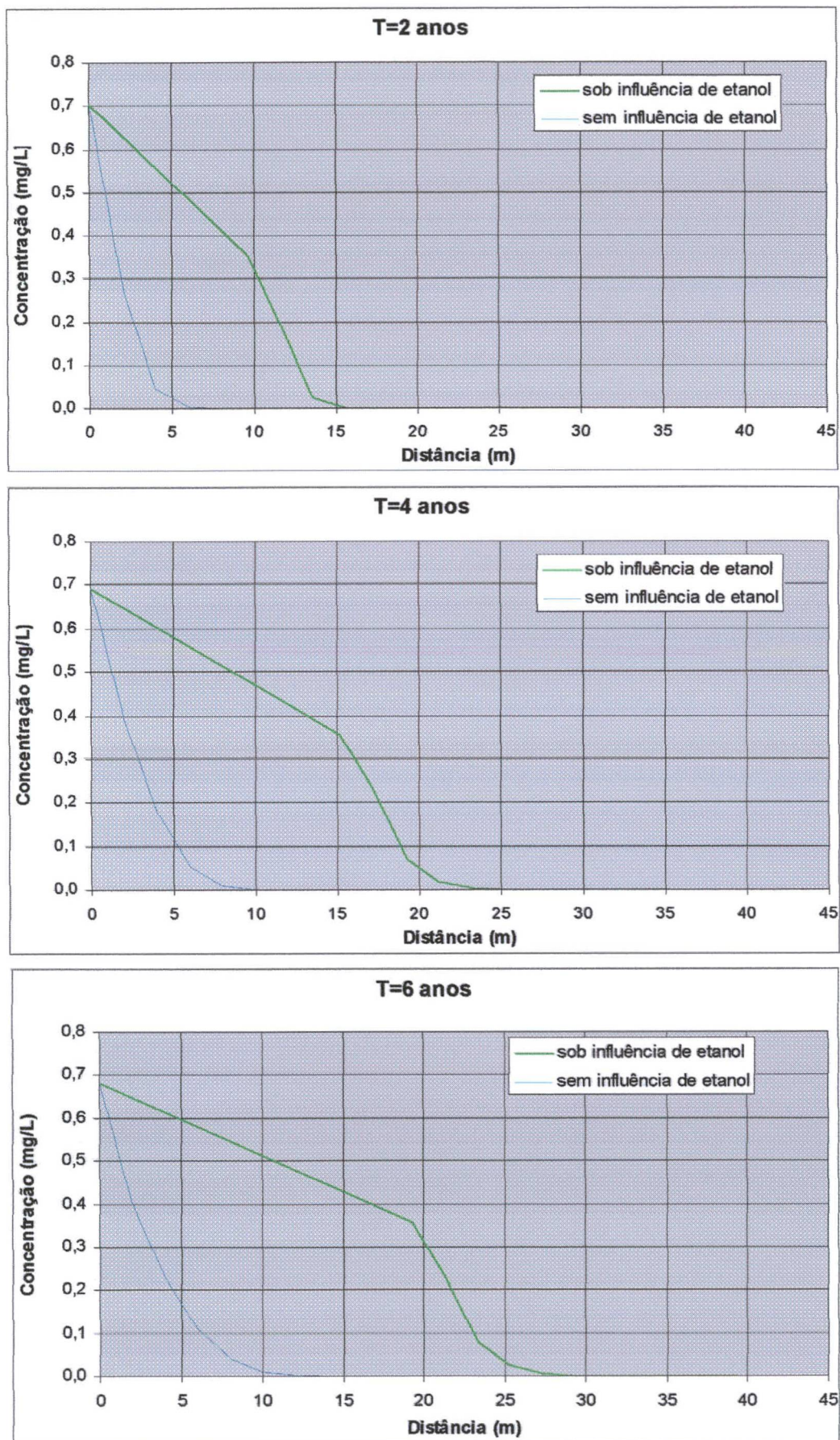


FIGURA 14 – EVOLUÇÃO DA PLUMA DE CONTAMINAÇÃO DO ETILBENZENO

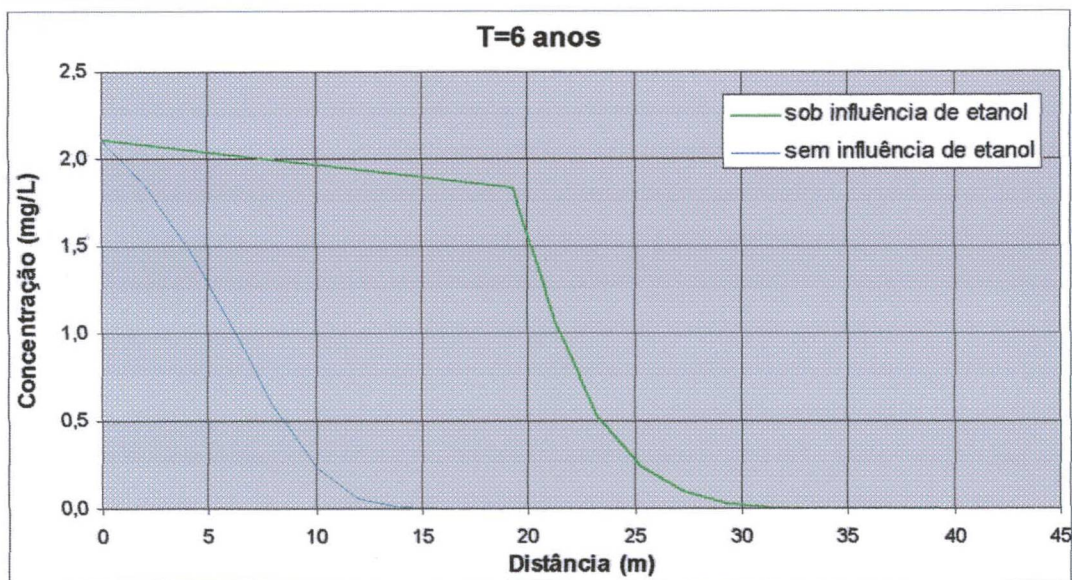
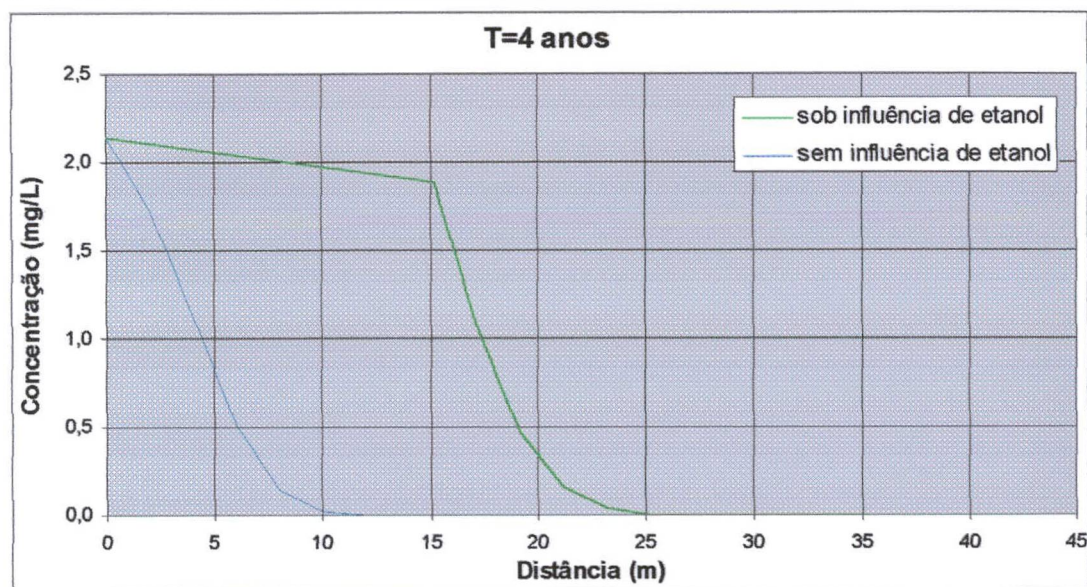
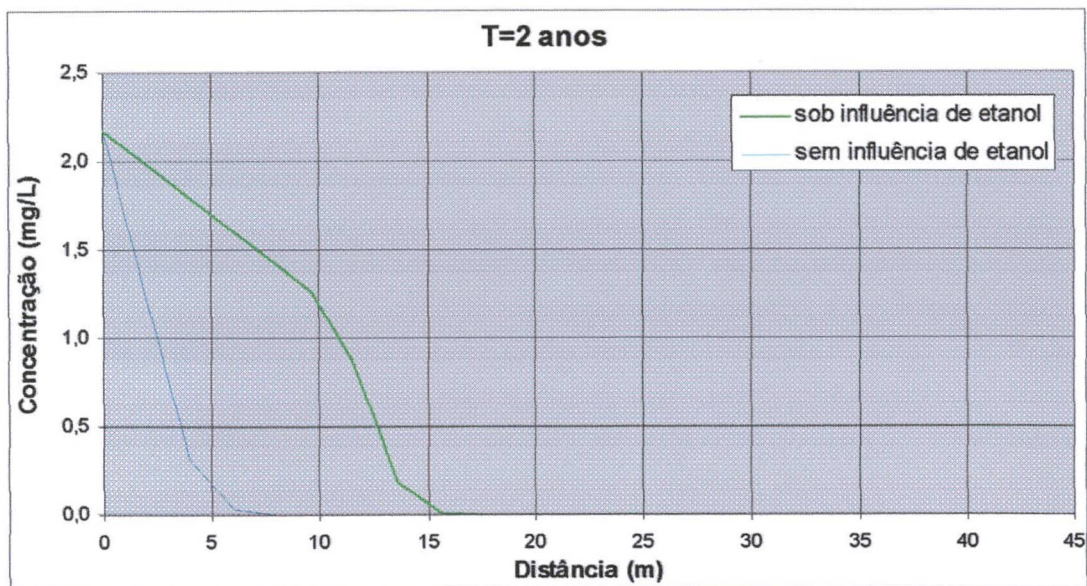


FIGURA 15 – EVOLUÇÃO DA PLUMA DE CONTAMINAÇÃO DO m,p-XILENO

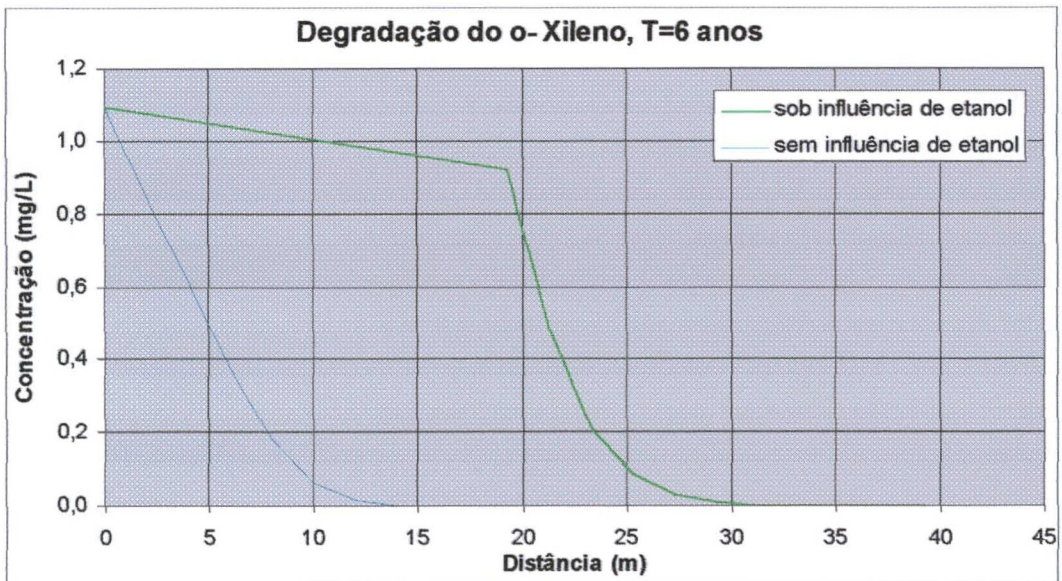
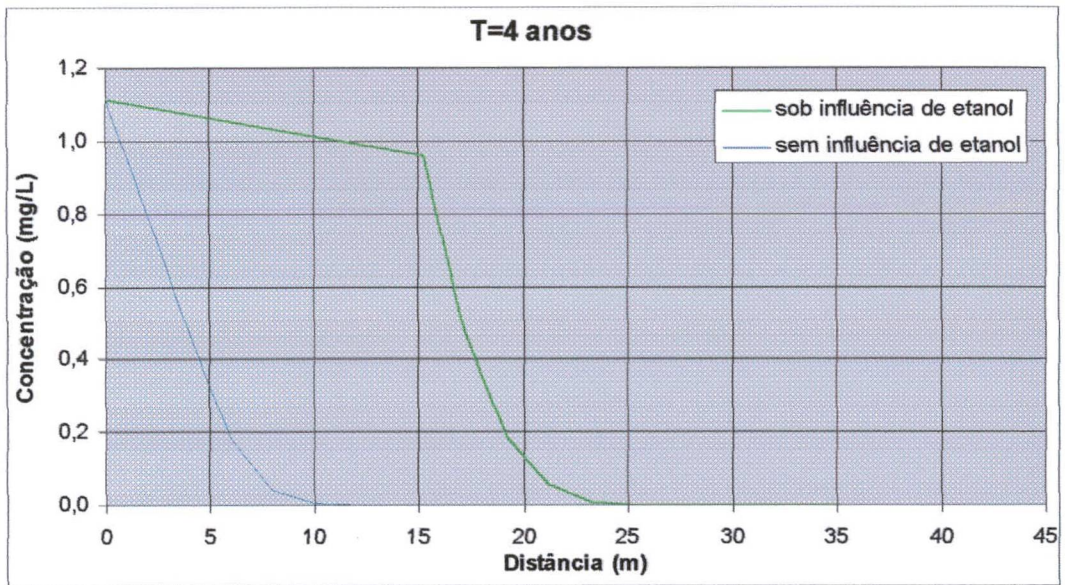
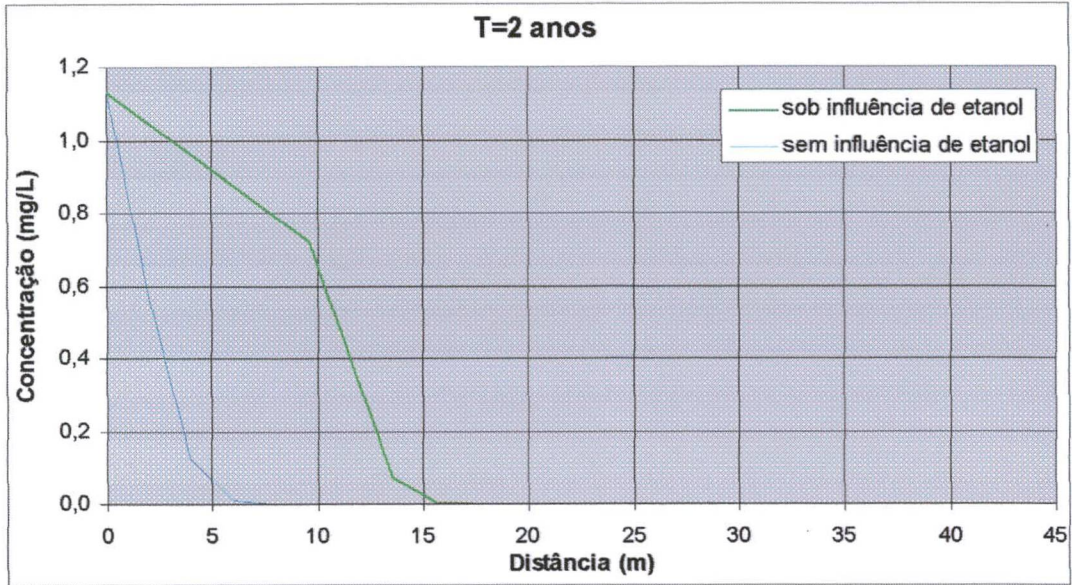


FIGURA 16 – EVOLUÇÃO DA PLUMA DE CONTAMINAÇÃO DO o-XILENO

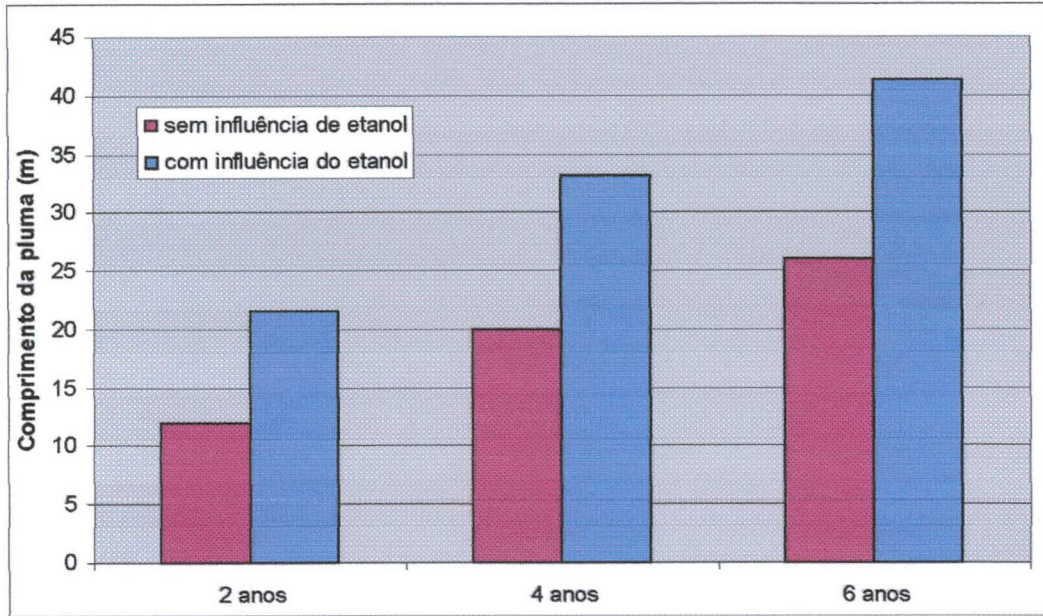


FIGURA 17 – INFLUÊNCIA DO ETANOL SOBRE O COMPRIMENTO DA PLUMA DE CONTAMINAÇÃO DO BENZENO

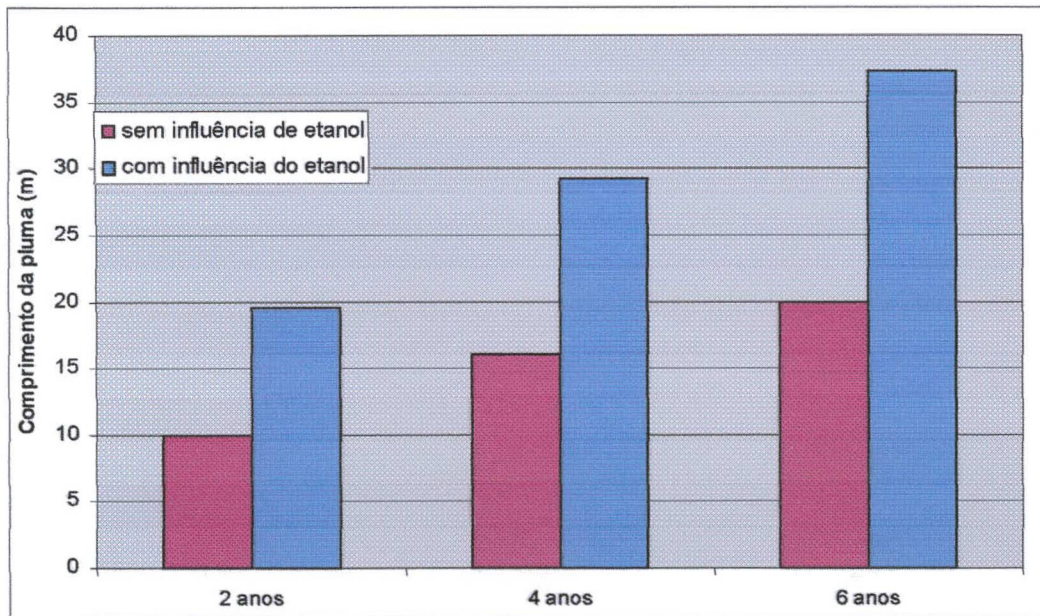


FIGURA 18 – INFLUÊNCIA DO ETANOL SOBRE O COMPRIMENTO DA PLUMA DE CONTAMINAÇÃO DO TOLUENO

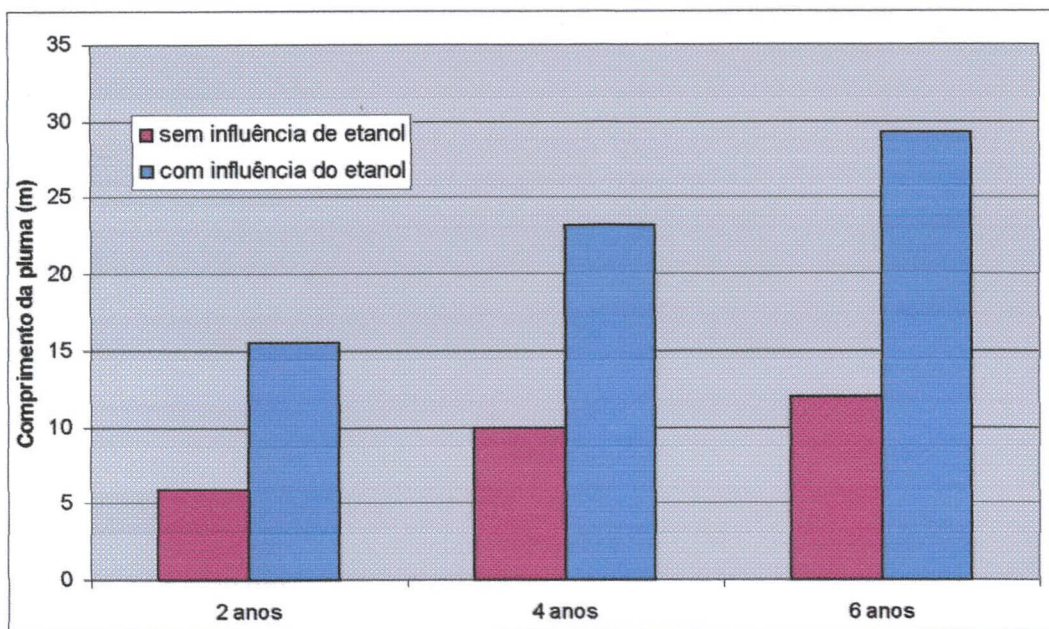


FIGURA 19 – INFLUÊNCIA DO ETANOL SOBRE O COMPRIMENTO DA PLUMA DE CONTAMINAÇÃO DO ETILBENZENO

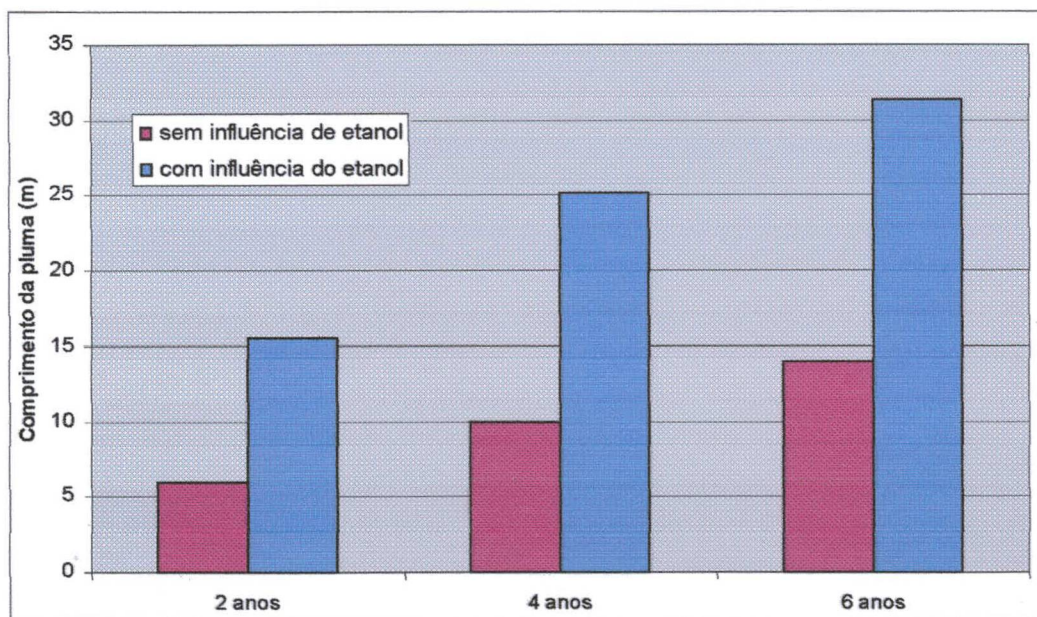


FIGURA 20 – INFLUÊNCIA DO ETANOL SOBRE O COMPRIMENTO DA PLUMA DE CONTAMINAÇÃO DO m,p-XILENO

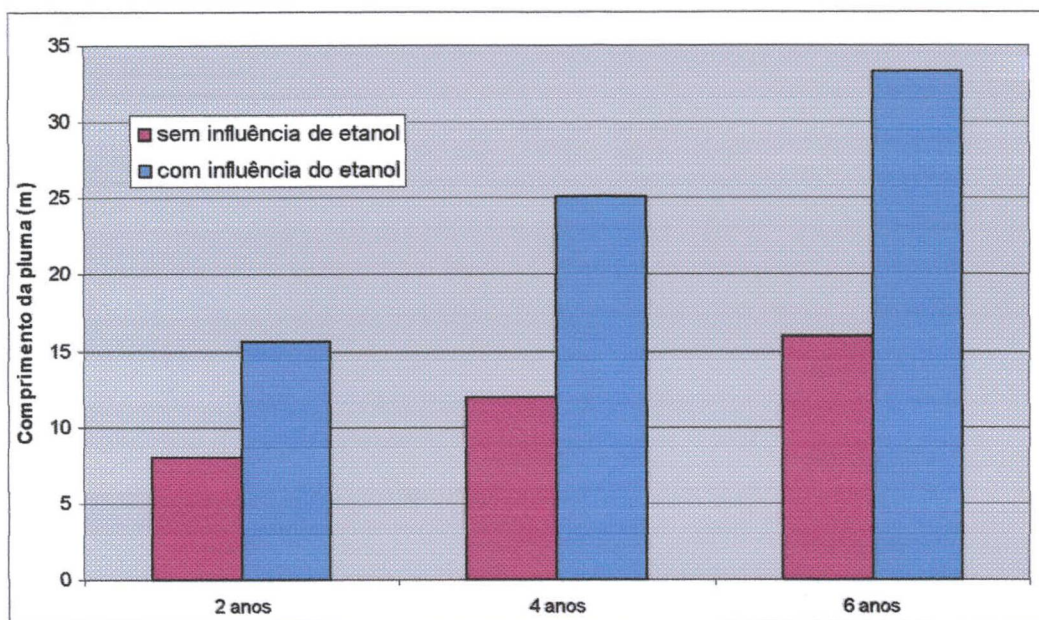


FIGURA 21 – INFLUÊNCIA DO ETANOL SOBRE O COMPRIMENTO DA PLUMA DE CONTAMINAÇÃO DO o-XILENO

4.4 – Influência da velocidade do escoamento subterrâneo sobre os comprimentos das plumas

A influência da velocidade do escoamento subterrâneo sobre os comprimentos das plumas, para as condições sob influência do etanol e sem etanol, foi avaliada através da aplicação do modelo “Bioscreen” para velocidades do escoamento subterrâneo variando entre 0,15 m/ano e 50 m/ano. Os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 16 a 25 a seguir.

Inicialmente, foi analisado o efeito das variações na velocidade do escoamento subterrâneo sobre a degradação do etanol, determinando-se as extensões de pluma para as quais a concentração do etanol atingiu o valor limite de 100 mg/L. A estas extensões de pluma do etanol correspondem aumentos nos comprimentos das plumas dos compostos BTEX. A Tabela 16 apresenta os resultados para a concentração limite do etanol. Os resultados obtidos indicaram que os comprimentos das plumas de contaminação aumentam com crescimento da velocidade do escoamento subterrâneo, e com o tempo de contaminação, conforme mostram as Tabelas 17 a 25 e as Figuras 22 a 31. Para o benzeno, os acréscimos na extensão da pluma devidos à presença do etanol variaram entre 50% e 174%. Para o tolueno, o alongamento da pluma se situou entre 62% e 136%. Para o etilbenzeno, entre 94% e 224%. Para o m,p-xileno, entre 73% e 184%. Finalmente, para o o-xileno, entre 94% e 212%. Estes resultados indicam a forte influência do etanol sobre o processo de biodegradação, a qual resulta em maior tempo de duração da contaminação, nos casos de vazamentos.

**TABELA 16 – COMPRIMENTOS DE PLUMA CORRESPONDENTES À
CONCENTRAÇÃO LIMITE DO ETANOL $C = 100 \text{ mg/L}$**

VELOCIDADE DO ESCOAMENTO SUBTERRÂNEO (m/ano)	DISTÂNCIA (m)		
	T = 2 ANOS	T = 4 ANOS	T = 6 ANOS
0,15	1,91	1,95	1,98
1,0	4,60	6,65	7,87
3,0	9,87	15,8	20,0
5,0	15,0	24,8	32,2
10,0	27,9	46,4	61,0
15,0	39,0	67,5	90,0
30,0	72,3	130,3	180,0
40,0	93,0	167,3	240,0
50,0	118,0	210,0	300,0

**TABELA 17 – VARIAÇÃO DO COMPRIMENTO DA PLUMA DO BENZENO EM
FUNÇÃO DA VELOCIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA¹³**

VELOCIDADE DO ESCOAMENTO SUBTERRÂNEO (m/ano)	T = 2 ANOS		T = 4 ANOS		T = 6 ANOS	
	PL1 (m)	PL2 (m)	PL1 (m)	PL2 (m)	PL1 (m)	PL2 (m)
0,15	2,5	4,4	3,0	5,0	3,5	5,5
1,0	6,5	11,0	10,0	16,6	12,0	19,8
3,0	14,0	23,9	22,0	37,8	30,0	50,0
5,0	20,0	30,0	32,0	54,8	41,0	73,2
10,0	38,0	59,9	55,0	101,4	73,0	134,0
15,0	45,0	75,0	73,0	140,5	103,0	193,0
30,0	59,7	115,0	107,6	230,0	155,0	325,0
40,0	65,3	153,0	125,0	292,0	188,0	428,0
50,0	70,4	193,0	140,0	350,0	225,0	525,0

¹³ PL1 = comprimento da pluma sem influência do etanol; PL2 = comprimento da pluma sob influência do etanol.

TABELA 18 – A LONGAMENTO DA PLUMA DO BENZENO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA¹⁴

VELOCIDADE DO ESCOAMENTO SUBTERRÂNEO (m/ano)	DIFERENÇA % PL2 / PL1		
	T = 2 ANOS	T = 4 ANOS	T = 6 ANOS
0,15	76,0%	66,6%	57,1%
1,0	69,2%	66,0%	65,0%
3,0	70,7%	71,8%	66,6%
5,0	50,0%	72,0%	78,5%
10,0	55,2%	84,4%	83,6%
15,0	66,6%	92,5%	87,4%
30,0	92,0%	113,7%	169,5%
40,0	134,3%	133,6%	127,6%
50,0	174,1%	150,0%	133,3%

TABELA 19 – VARIAÇÃO DO COMPRIMENTO DA PLUMA DO TOLUENO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA

VELOCIDADE DO ESCOAMENTO SUBTERRÂNEO (m/ano)	T = 2 ANOS		T = 4 ANOS		T = 6 ANOS	
	PL1 (m)	PL2 (m)	PL1 (m)	PL2 (m)	PL1 (m)	PL2 (m)
0,15	2,0	3,9	2,8	4,8	3,2	5,2
1,0	4,8	9,4	8,1	14,8	10,4	18,3
3,0	12,0	21,9	18,0	33,8	23,0	43,0
5,0	16,0	31,0	26,0	50,8	35,0	67,2
10,0	26,0	53,9	43,0	89,4	56,0	117,0
15,0	36,0	75,0	58,0	125,8	78,0	168,0
30,0	59,0	131,3	101,0	231,3	140,0	320,0
40,0	74,0	167,0	129,0	296,3	180,0	420,0
50,0	89,0	207,0	156,0	366,0	220,0	520,0

¹⁴ A Diferença % representa o percentual de acréscimo na distância de transporte do composto dentro da mistura gasolina / etanol.

TABELA 20 – ALONGAMENTO DA PLUMA DO TOLUENO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA

VELOCIDADE DO ESCOAMENTO SUBTERRÂNEO (m/ano)	DIFERENÇA % PL2 / PL1		
	T = 2 ANOS	T = 4 ANOS	T = 6 ANOS
0,15	95,5%	69,6%	61,9%
1,0	95,8%	82,1%	75,7%
3,0	82,2%	87,8%	87,0%
5,0	93,8%	95,4%	92,0%
10,0	107,3%	107,9%	108,9%
15,0	108,3%	116,9%	115,4%
30,0	122,5%	129,0%	128,6%
40,0	125,7%	129,7%	133,3%
50,0	132,6%	134,6%	136,4%

TABELA 21 – VARIAÇÃO DO COMPRIMENTO DA PLUMA DO ETILBENZENO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA

VELOCIDADE DO ESCOAMENTO SUBTERRÂNEO (m/ano)	T = 2 ANOS		T = 4 ANOS		T = 6 ANOS	
	PL1 (m)	PL2 (m)	PL1 (m)	PL2 (m)	PL1 (m)	PL2 (m)
0,15	1,35	3,26	1,75	3,70	2,10	4,08
1,0	3,60	8,20	5,10	11,7	6,50	14,4
3,0	7,00	16,9	11,0	26,8	14,0	34,0
5,0	10,0	30,0	16,0	40,8	21,0	53,2
10,0	16,0	44,0	26,0	72,0	35,0	96,0
15,0	22,0	61,1	36,0	103,5	48,0	138,0
30,0	37,0	109,3	63,0	193,3	86,0	266,0
40,0	46,0	139,0	78,0	245,3	110,0	350,0
50,0	55,0	173,0	96,0	306,0	134,0	434,0

TABELA 22 – ALONGAMENTO DA PLUMA DO ETILBENZENO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA

VELOCIDADE DO ESCOAMENTO SUBTERRÂNEO (m/ano)	DIFERENÇA % PL2 / PL1		
	T = 2 ANOS	T = 4 ANOS	T = 6 ANOS
0,15	141,5%	111,4%	94,3%
1,0	127,8%	130,4%	121,1%
3,0	141,0%	143,6%	142,8%
5,0	200,0%	155,0%	153,3%
10,0	175,0%	176,9%	174,3%
15,0	177,5%	187,5%	187,5%
30,0	195,4%	206,8%	209,3%
40,0	202,3%	214,5%	218,8%
50,0	214,5%	218,8%	223,9%

TABELA 23 – VARIAÇÃO DO COMPRIMENTO DA PLUMA DO m,p-XILENO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA

VELOCIDADE DO ESCOAMENTO SUBTERRÂNEO (m/ano)	T = 2 ANOS		T = 4 ANOS		T = 6 ANOS	
	PL1 (m)	PL2 (m)	PL1 (m)	PL2 (m)	PL1 (m)	PL2 (m)
0,15	1,50	3,40	2,20	4,15	2,70	4,68
1,0	4,30	8,90	6,50	13,2	8,4	16,2
3,0	9,00	18,9	14,0	29,8	18,0	38,0
5,0	12,0	27,0	19,0	43,8	26,0	58,2
10,0	20,0	47,9	32,0	78,4	43,0	104,0
15,0	26,0	65,0	44,0	111,5	59,0	149,0
30,0	44,0	116,0	76,0	206,3	105,0	290,0
40,0	55,0	148,0	96,0	263,0	134,0	374,0
50,0	65,0	183,0	120,0	330,0	163,0	463,0

TABELA 24 – A LONGAMENTO DA PLUMA DO m,p-XILENO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA

VELOCIDADE DO ESCOAMENTO SUBTERRÂNEO (m/ano)	DIFERENÇA % PL2 / PL1		
	T = 2 ANOS	T = 4 ANOS	T = 6 ANOS
0,15	126,7%	88,6%	73,3%
1,0	107,0%	102,3%	93,3%
3,0	110,0%	112,8%	111,1%
5,0	125,0%	130,5%	123,8%
10,0	139,5%	145,0%	141,9%
15,0	150,0%	153,4%	152,5%
30,0	163,6%	171,4%	176,1%
40,0	169,1%	174,0%	179,1%
50,0	181,5%	175,0%	184,0%

TABELA 25 – VARIAÇÃO DO COMPRIMENTO DA PLUMA DO o-XILENO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA

VELOCIDADE DO ESCOAMENTO SUBTERRÂNEO (m/ano)	T = 2 ANOS		T = 4 ANOS		T = 6 ANOS	
	PL1 (m)	PL2 (m)	PL1 (m)	PL2 (m)	PL1 (m)	PL2 (m)
0,15	1,30	3,20	1,80	3,75	2,10	4,08
1,0	3,80	8,40	5,40	12,1	6,50	14,4
3,0	7,50	17,4	12,0	27,8	14,0	34,0
5,0	11,0	26,0	16,0	40,8	21,0	53,2
10,0	17,0	45,0	27,0	73,0	36,0	107,0
15,0	23,0	62,0	38,0	106,0	50,0	140,0
30,0	39,0	111,0	66,0	196,0	90,0	270,0
40,0	49,0	142,0	84,0	251,0	115,0	355,0
50,0	59,0	177,0	102,0	312,0	141,0	441,0

TABELA 26 – ALONGAMENTO DA PLUMA DO o-XILENO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DA ÁGUA SUBTERRÂNEA

VELOCIDADE DO ESCOAMENTO SUBTERRÂNEO (m/ano)	DIFERENÇA % PL2 / PL1		
	T = 2 ANOS	T = 4 ANOS	T = 6 ANOS
0,15	146,2%	108,3%	94,3%
1,0	121,0%	124,1%	121,5%
3,0	132,0%	131,7%	142,8%
5,0	136,8%	155,0%	153,3%
10,0	164,7%	170,4%	197,2%
15,0	169,6%	178,9%	180,0%
30,0	184,6%	197,0%	200,0%
40,0	189,8%	198,8%	191,3%
50,0	200,0%	205,9%	212,0%

As Figuras 22 a 26 mostram a influência da velocidade do escoamento subterrâneo sobre os comprimentos das plumas dos compostos BTEX sem e sob a influência do etanol, para períodos de simulações de 2, 4 e 6 anos. Os resultados obtidos indicam que os comprimentos das plumas dos compostos BTEX aumentam com o aumento da velocidade, e com o tempo de simulação.

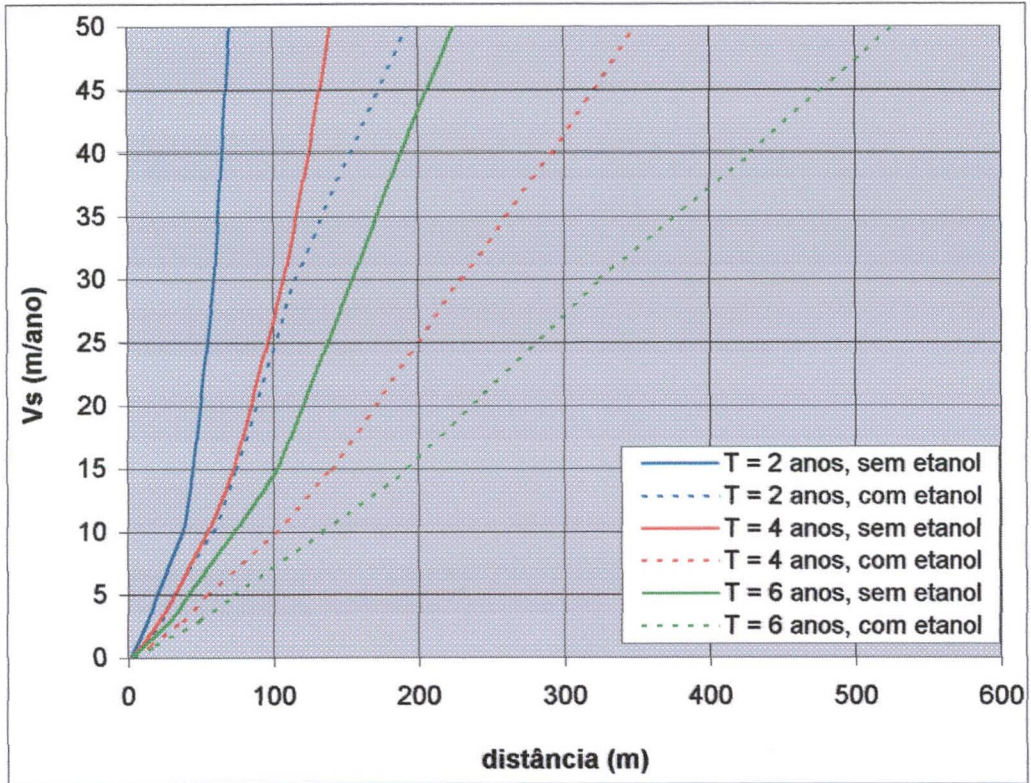


FIGURA 22 – VARIAÇÃO DO COMPRIMENTO DA PLUMA DO BENZENO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE ÁGUA SUBTERRÂNEA

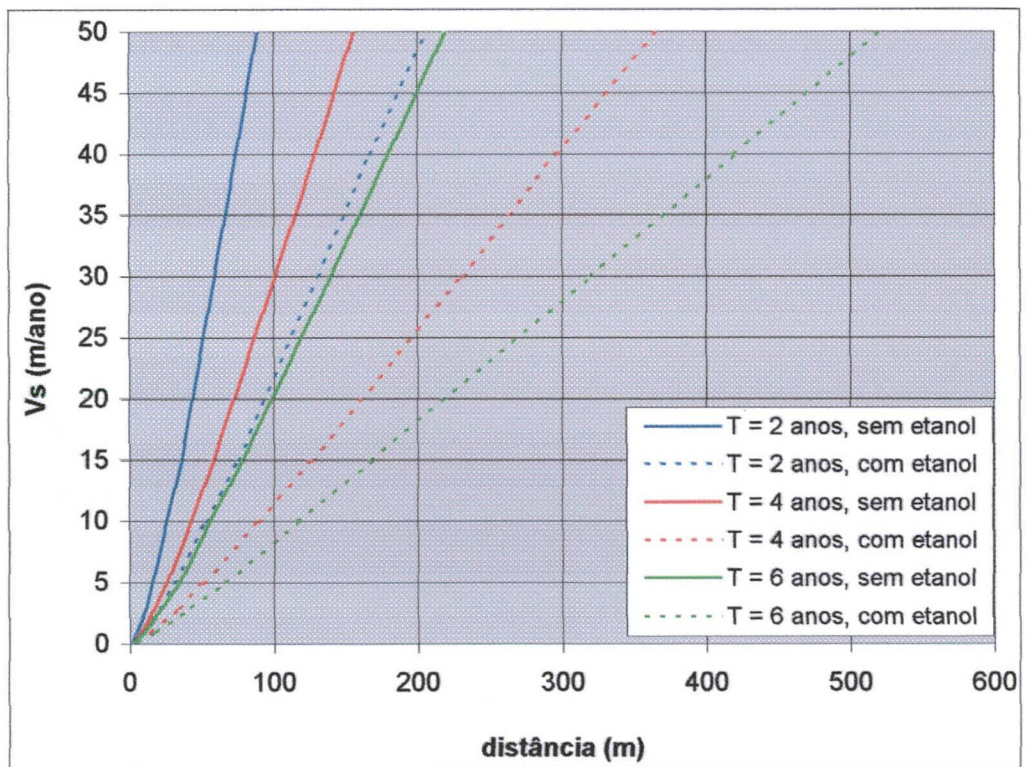


FIGURA 23 – VARIAÇÃO DO COMPRIMENTO DA PLUMA DO TOLUENO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE ÁGUA SUBTERRÂNEA

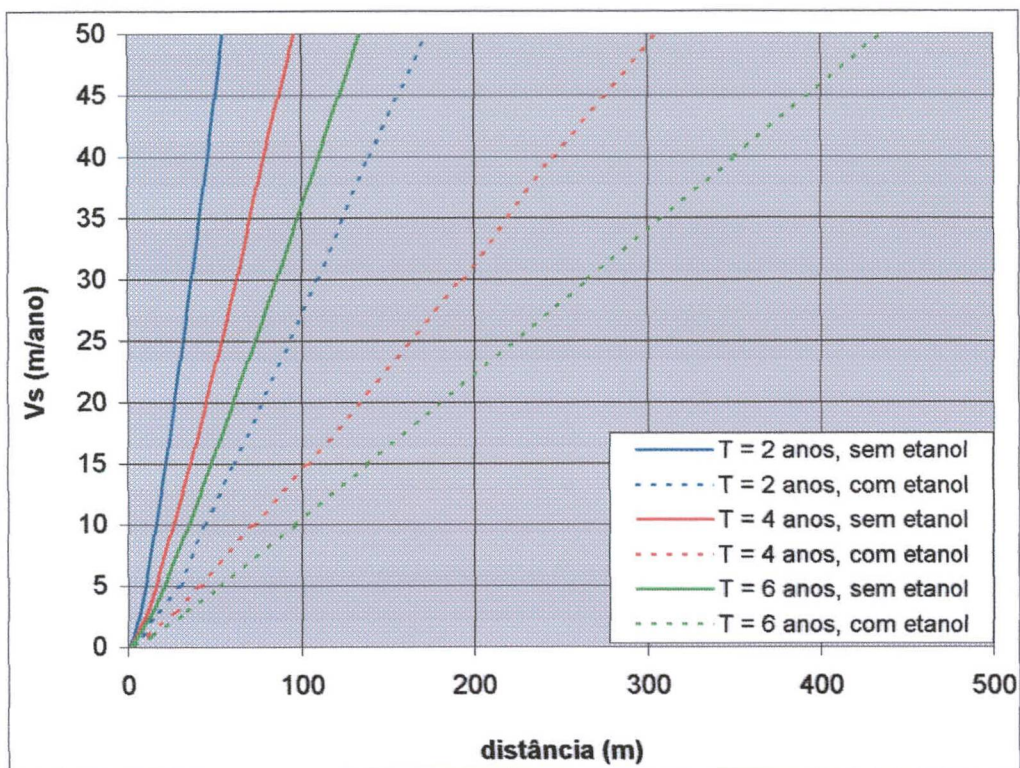


FIGURA 24 – VARIAÇÃO DO COMPRIMENTO DA PLUMA DO ETILBENZENO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE ÁGUA SUBTERRÂNEA

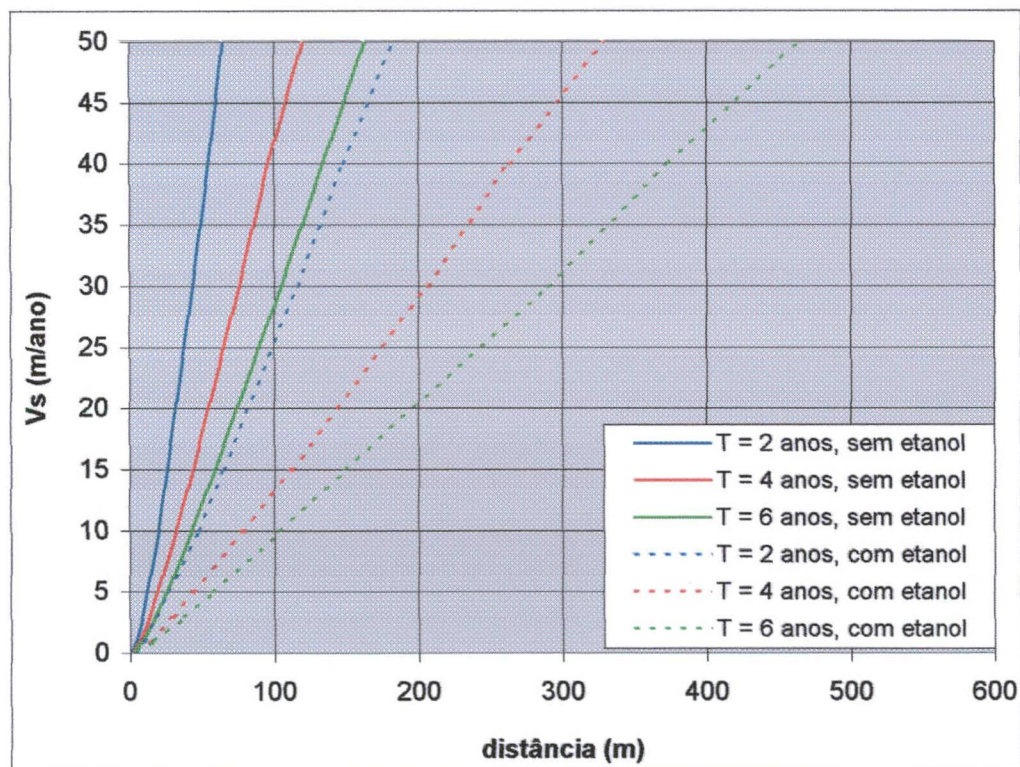


FIGURA 25 – VARIAÇÃO DO COMPRIMENTO DA PLUMA DO m,p- XILENO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE ÁGUA SUBTERRÂNEA SEM ETANOL

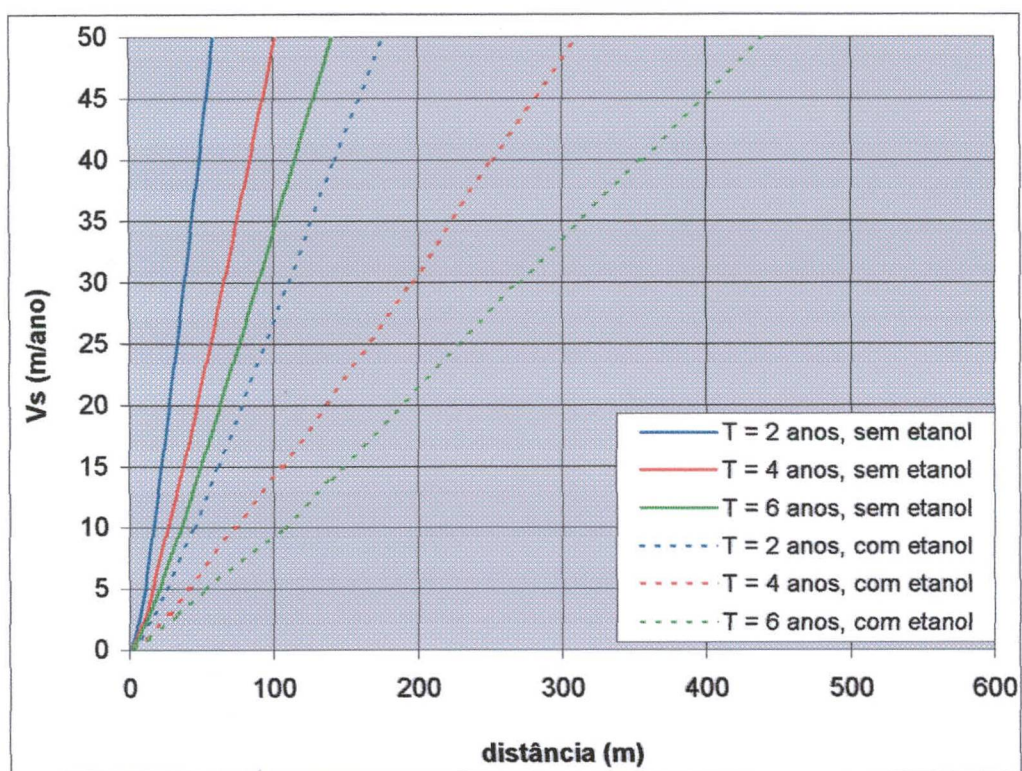


FIGURA 26 – VARIAÇÃO DO COMPRIMENTO DA PLUMA DO o-XILENO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE DE ÁGUA SUBTERRÂNEA

Capítulo 5

Conclusões e Recomendações

5.1 – Conclusões

O objetivo da presente dissertação foi a avaliação dos comprimentos de pluma de contaminação dos compostos BTEX na presença do etanol, para dados experimentais de campo, e a análise do deslocamento e comprimentos da pluma BTEX em função de variações no parâmetro hidrogeológico *velocidade do escoamento subterrâneo*.

Na presença de etanol, como é o caso da gasolina comercializada no Brasil, em uma mistura de 24%, ocorre um retardamento da biodegradação dos compostos BTEX, que somente começam a degradar após a degradação do etanol. Na hipótese de cálculo utilizada neste estudo considerou-se que a biodegradação dos compostos BTEX iniciara-se quando a concentração de etanol fosse inferior a 100 mg/L. Acima deste valor, a degradação dos compostos BTEX é considerada inibida pela degradação preferencial do etanol. Com isto, há um alongamento das plumas de contaminação dos compostos BTEX, conforme se pode confirmar através das simulações realizadas. Então os comprimentos e a persistência das plumas de BTEX dependem do tempo de degradação do etanol no aquífero.

No presente trabalho, foi analisada a influência do etanol sobre os comprimentos das plumas de contaminação dos compostos BTEX, através da aplicação do modelo de simulação, utilizando-se como dados de entrada as concentrações medidas na área experimental e respectivas taxas de degradação, corrigidas para os processos de advecção, dispersão e diluição, utilizando o traçador brometo de potássio. Para cada um dos compostos, foram analisados os comprimentos de pluma com e sem influência de etanol, para períodos de simulação de 2, 4 e 6 anos.

Os resultados indicam que:

- a pluma do benzeno, para um período de 2 anos, sob a influência do etanol, tem seu comprimento aumentado de 12 m (sem influência do etanol) para 21,6 m. Para período de 4 anos, a pluma aumenta de 20 m para 35 m, enquanto que para período de 6 anos, a pluma aumenta de 26 m para 45 m;

- para o tolueno, após 2 anos de simulação, a pluma com etanol aumenta de 10 m para 20 m. Após 4 anos, a pluma aumenta de 16 m para 31 m, e após 6 anos, a pluma aumenta de 20 m para 39 m;
- para o etilbenzeno, após 2 anos de simulação, a pluma com etanol aumenta de 6 m para 16 m. Após 4 anos, a pluma aumenta de 10 m para 25 m, e após 6 anos, a pluma aumenta de 12 m para 31 m;
- para o m,p-Xileno, após 2 anos de simulação, a pluma com etanol aumenta de 8 m para 16 m. Após 4 anos, a pluma aumenta de 12 m para 27 m, e após 6 anos, a pluma aumenta de 16 m para 35 m;
- para o o-Xileno, após 2 anos de simulação, a pluma com etanol aumenta de 6 m para 16 m. Após 4 anos, a pluma aumenta de 10 m para 25 m, e após 6 anos, a pluma aumenta de 14 m para 33 m.

Os comprimentos de pluma obtidos neste trabalho são comparáveis a resultados obtidos em estudos realizados no Estado Norte-Americano da Califórnia (MALCOLM PIRNIE, 1998). Nestes estudos, sob influência do etanol, as extensões das plumas foram entre 25 a 40 % superiores àquelas sem etanol, enquanto que no presente trabalho, o alongamento da pluma variou entre 56 % e 200 %. Estas diferenças podem decorrer em função das propriedades físicas e químicas do aquífero, bem como da proporção da mistura de etanol na gasolina utilizada nos períodos de simulação.

No estudo da influência da velocidade do escoamento subterrâneo sobre os comprimentos das plumas, através do modelo de simulação, foram utilizadas velocidades entre 0,15 m/ano e 50 m/ano. Os resultados obtidos indicaram que os comprimentos das plumas dos compostos aumentam com o aumento da velocidade, e com o tempo de simulação. Os resultados obtidos para o benzeno, que é o composto mais significativo dentre os compostos BTEX, para período de simulação de 2 anos, foram:

- sem influência do etanol: para velocidade do escoamento de 0,15 m/ano, a extensão da pluma atingiu 2,5 m; para velocidade de 3,0 m/ano, a extensão foi de 14,0; para velocidade de 15 m/ano, a extensão foi de 45 m; e para velocidade de 50 m/ano, a pluma teve extensão de 75 m;
- sob influência do etanol: para velocidade do escoamento de 0,15 m/ano, a extensão da pluma atingiu 4,4 m; para velocidade de 3,0 m/ano, a extensão foi de 23,9 m; para velocidade de 15 m/ano, a extensão foi de 75 m; e para velocidade de 50 m/ano, a pluma teve extensão de 193 m.

Estes resultados indicam que quanto maior a velocidade do escoamento subterrâneo, maior o alongamento da pluma sob influência do etanol, quando comparada à pluma sem influência deste composto: para velocidade de 3,0 m/ano, a pluma com etanol é 70,7 % mais longa que aquela sem etanol, enquanto que, para velocidade do escoamento de 50 m/ano, o alongamento da pluma sob influência do etanol representa 174 % sobre a pluma sem influência do etanol.

Para outros períodos de simulação, o efeito é semelhante, com a extensão da pluma aumentando à medida que aumenta a velocidade do escoamento, reduzindo-se entretanto o alongamento da pluma sob influência do etanol, para mesmas condições de velocidade do escoamento subterrâneo. Para período de simulação de 6 anos, para velocidade de 0,15 m/ano, o alongamento da pluma sob influência do etanol, foi de 57,1 %, ao passo que para velocidade de 50 m/ano, o alongamento foi de 133,3%.

O comprimento da pluma, a exemplo da sua massa, cresce e se estabiliza, para a seguir, de início lentamente, e após, rapidamente, decrescer. Os decréscimos na massa e comprimento da pluma são resultado do processo de atenuação natural ou das atividades de remediação, ou de ambos. A pluma de contaminação se atenua naturalmente, mesmo que este processo leve mais tempo. Medidas de remediação ativa, tais como bombeamento ou tratamentos, podem ser necessárias apenas em casos especiais, para evitar que a pluma venha a impactar receptores próximos, ou para reduzir plumas que já impactaram o receptor. No entanto deve-se deixar claro que estas simulações não foram ainda comprovadas em estudos de caso reais.

5.2 – Recomendações

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho, foram identificadas possibilidades de continuidade nos estudos da influência do etanol e da velocidade do escoamento subterrâneo sobre a biodegradação dos compostos BTEX, conforme se descreve a seguir:

- avaliação das influências das variações sazonais da velocidade e direção do escoamento subterrâneo sobre o transporte dos contaminantes e as plumas resultantes;
- avaliação de qual é a concentração mínima do etanol que inibe a degradação dos compostos BTEX;

- desenvolver modelos de transporte e transformação dos hidrocarbonetos de petróleo que levem em consideração a característica específica da gasolina brasileira, misturada com etanol.
- desenvolver modelos de avaliação de comprimento de plumas para casos reais.
- validação do modelo apresentado no presente trabalho.

Capítulo 6

Referências Bibliográficas

- ALEXANDER, M. 1994. Biodegradation and bioremediation. Academic Press, San Diego, California.
- ALVAREZ, P.J.J., VOGEL, T.M. 1991. Substrate interaction of benzene, toluene and para-xylene during microbial degradation by pure cultures and mixed culture aquifer slurries. *Applied and Environmental Microbiology*. 57(10): (2981-2985).
- AMERICAN METHANOL INSTITUTE. 1998. Evaluation of the fate and transport of ethanol in the environment. Malcom Pirnie, Inc., California.
- BENETTI, L.B., 1999. Avaliação, em microcosmos, do potencial de atenuação natural de hidrocarbonetos monocromáticos de petróleo em presença de etanol. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina.
- BORDEN, R.C. 1997. Spatial variability in intrinsic remediation rates: effect on contaminant transport. Fourth International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium. New Orleans.
- BORDEN, R.C., KAO, C.M. 1992. Evaluation of groundwater extraction for remediation of petroleum contaminated aquifers. *Wat. Env. Research.*, 64 (1): 28-36
- BRASIL. 1997. Resoluções do CONAMA 1992.
- CHAPELLE, F.H. 1993. Groundwater microbiology & geochemistry. J. Wiley & Sons, Inc. New York.
- CONRAD, M.E., DALEY, P.F., FISCHER, M.L., BUCHANAN, B.B., LEIGHTON, T., KASHGARIAN, M. 1997. Combined ^{14}C and $\delta^{13}\text{C}$ monitoring of in situ biodegradation of petroleum hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 31(5): (1463-1469).
- CORSEUIL, H.X., ALVAREZ, P.J.J. 1996. Natural bioremediation perspective for BTX-contaminated groundwater in Brazil: effect of ethanol. *Wat. Sci. Tech.*, 34 (7-8): 311-318.
- CORSEUIL, H.X., FERNANDES, M., ROSÁRIO, M., SEABRA, P.N. 2000. Results of a natural attenuation field experiment for an ethanol-blended gasoline spill. In: Proceedings of the 2000 Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Groundwater – Prevention, Detection and Remediation. Anaheim, California, November, 24-31.

- CORSEUIL, H.X., HUNT, C.S., FERREIRA DOS SANTOS, R.C., ALVAREZ, P.J.J. 1998. The influence of the gasoline oxygenate ethanol on aerobic and anaerobic BTX biodegradation. *Wat. Res.* 32(7): (2065-2072).
- CORSEUIL, H.X., MARINS, M.D.M. 1997. Contaminação de água subterrâneas por derramamentos de gasolina: O problema é grave?. *Engenharia sanitária e ambiental.* Vol.2 :(50-54).
- CORSEUIL, H.X., WEBER, W.J. 1994. Inoculation of contaminated soils with enriched indigenous microbes to enhance bioremediation rates. *Wat. Res.* 28(6): (1407-1414).
- CUSHEY, M.A., RUBIN, Y. 1997. Field-scale transport of nonpolar organic solutes in 3-D heterogeneous aquifers. *Environ. Sci. Technol.*, 31 (5): 1259-1268
- DOMENICO, P.A., SCHWARTZ, F.W. 1997. *Physical and chemical hydrology.* J. Wiley & Sons, New York.
- EGANHOUSE, R.P., DORSEY, T.F., PHINNEY, C.S., WESTCOTT, A.M. 1996. Processes affecting the fate of monoaromatic hydrocarbons in an aquifer contaminated by crude oil. *Environ. Sci. Technol.* 30(11): (3304-3312).
- EPA – U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY 1996. BIOSCREEN: natural attenuation decision support system: user's manual: version 1.3. EPA, Washington.
- EVANS, P.J., MANG, D.T., YOUNG, L.Y. 1991. Degradation of toluene and m-xylene and transformation of o-xylene by denitrifying enrichment cultures. *Applied and Environmental Microbiology.* 57(2): (450-454).
- FERNANDES, M. 1997. Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos aromaticos em aquiferos contaminados por gasolina. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina.
- FILL, H.D., MINE, M.R.M. 1989. Curso de pós-graduação em engenharia hidráulica. Universidade Federal do Paraná, Centro de hidráulica e hidrologia prof. Parigot de Souza, CEHPAR, Notas de aula - capítulos 5 e 11.
- FREEZE, R.A., CHERRY, J.A. 1979. *Groundwater.* Prentice-Hall, Inc., New Jersey.
- GRBÍC-GALÍC, D., VOGEL, T.M. 1987. Transformation of toluene and benzene by mixed methanogenic cultures. *Applied and Environmental Microbiology.* 53(2): (254-260).
- HOWARD, P.H., SAFE, G.W., JARVIS, W.F., GRAY, D.A. 1990, *Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals.* Lewis Publishers Inc. Vol II- Solvents.

- HUTCHINS, S.R. 1991. Biodegradation of monoaromatic hydrocarbons by aquifer microorganism using oxygen, nitrate, or nitrous oxide as the terminal electron acceptor. *Applied and Environmental Microbiology*. 57(8): (2403-2407).
- KAZUMI, J. C., CALDWELL, M.E., SULFITA, J.M., LOVLEY, D.R., YOUNG, L.Y. 1997. Anaerobic biodegradation of benzene in diverse anoxic environments. *Environ. Sci. Technol.* 31(3): (813-818).
- KAVANAUGH, M.C. 1999. Fate and transport of ethanol in the environment. Malcolm Prinie.
- KELLEY, M., MAGAR, V., BRAUNING, S., SHAHAN, J., WICKRAMANAYAKE, G.B. 1996. Intrinsic bioremediation of petroleum hydrocarbons. Technical Memorandum. TM - 2185 - ENV. Port Hueneme. NFSC. June.
- LUBBERDING, H.J. 1992. Microbiology, Lecture Notes. International Institute for Infrastructural, Hydraulics and Environmental Engineering, Delft, The Netherlands.
- MACKAY, D.M., ROBERTS, P.V., CHERRY, J.A. 1985. Transport of organic contaminants in groundwater. *Environ. Sci. Technol.*, 19 (5): 384-393
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL. 1997. Innovation in groundwater and soil cleanup. National Academy Press, Washington, D.C.
- NELSON, E.C., WALTER, M.V., BOSSERT, I.D., MARTIN, D.G. 1996. Enhancing biodegradation of petroleum hydrocarbons with guanidium fatty acids. *Environ. Sci. Technol.* 30(7): (2406-2411).
- OGINK, H.J.M. 1995. Hydrology, Lecture Notes. Delft University, The Netherlands.
- PENNELL, K.D., CARRIERE, C.G., HOPE, J.G., MOORE, A.M., TAYLOR, T.P., ZHONG, L. 1998. Groundwater quality, literature review. *Wat. Environ. Res.* 70(4): (807-818)
- PINTO, N.S., HOLTZ, A.C.T., MARTINS, J.A., GOMIDE, F.L.S. 1976. *Hidrologia basica*. Editora Edgard Blucher LTDA, Cap.6: (67-77).
- POWERS, S.E., HUNT, C.S., HEERMANN, S.E., CORSEUIL, H.X., RICE, D., ALVAREZ, P.J.J. 2000. The transport and fate of ethanol and BTEX in groundwater contaminated by gasohol. *CRC Critical Reviews in Environmental Science and Engineering*.
- SCHNOOR, J.L. 1996. Fate and transport of pollutants in water, air and soil. J. Wiley & Sons, New York.
- SCHWARTZENBACH, R.P., GSCHWEND, P.M., IMBODEN, D.M. 1995. Environmental organic chemistry. J. Wiley & Sons, Inc. New York.
- TODD, D.K. 1980. *Groundwater hydrology*. J. Wiley & Sons, New York.

- UFSC/CENPES/PETROBRAS 1999. Biorremediação natural de aquíferos contaminados por derramamentos de gasolina: experimento de liberação controlada de gasolina e etanol na Ressacada. UFSC/CENPES/PETROBRAS, Florianópolis, V. 4.
- VAN DEN AKKER, C.1994. Groundwater flow. International institute for Infrastructural, Hydraulic and Environmental Engineering, The Netherlands.
- VECHT, S.E., PLATT, M.W., ER-EL, Z., GOLDBERG, I. 1998. The growth of *Pseudomonas putida* on m-toluic acid and on toluene in batch and in chemostat cultures. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 27: (587-592).
- WIEDEMEIER, T., WILSON, J.T., KAMPBELL, D.H., MILLER, R.N., HANSEN, J.E.1995. Technical protocol for implementation intrinsic remediation with long-term monitoring for natural attenuation of fuel contamination dissolved in groundwater. Vol I. Brooks AFB, San Antonio, Texas.
- WIEDEMEIER, T.H., CHAPELLE, F.A.1998. Technical guidelines for evaluating monitored natural attenuation of petroleum hydrocarbons and chlorinated solvents in groundwater at naval and marine corps facilities.

ANEXOS

Anexo 1. – Dados de entrada

Anexo 1.1. – Dados de entrada do benzeno

BIOSCREEN Sistema de Suporte de Decisão de Atenuação Natural
Versão em português / Universidade Federal de Santa Catarina

1. HIDROLOGIA

Velocidade Intersticial* Vs (m/ano)
ou

Condutividade Hidráulica K (cm/s)
Gradiente Hidráulico i (m/m)
Porosidade n (-)

2. DISPERSÃO

Dispersividade Longitudinal* alpha x (m)
Dispersividade Transversal* alpha y (m)
Dispersividade Vertical* alpha z (m)
ou

Comprimento Estimado da Pluma Lp (m)

3. ADSORÇÃO

Fator de Retardo* R (-)
ou

Densidade do Solo rho (kg/l)
Coeficiente de Partição Koc (L/kg)
Fração de Carbono Orgânico foc (-)

4. BIODEGRADAÇÃO

Coef. de Decaim. de 1a. Ordem* lambda (por ano)
ou

Meia-Vida do Soluto t-1/2 (ano)
ou Modelo de Reação Instantânea

Delta do Oxigênio* DO (mg/L)
Delta do Nitrato* NO₃ (mg/L)
Observed Ferrous Iron* Fe₂₊ (mg/L)
Delta do Sulfato* SO₄ (mg/L)
Metano observado* CH₄ (mg/L)

5. GERAL

Comprim. de Área Modelada* (m) L

Largura de Área Modelada* (m) W

Tempo de Simulação* (anos) t

6. DADOS DA FONTE

Espessura da Fonte na Zona Satur.* (m)

Regiões da Fonte:

Largura* (m)	Conc. (mg/L)*
0	0
0	0
8	7,253
0	0
0	0

Meia Vida da Fonte (ver Help):
Reação Inst. 1a. Ordem (ano)
Massa Solúvel na fonte NAPL Solo (Kg)

7. DADOS DE CAMPO PARA COMPARAÇÃO

Concentração (mg/L)	7,253	2,201	1,712	1,163	1,226						
Distância da fonte (m)	0,00	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00	12,00	14,00	16,00	18,00	20,00

8. ESCOLHA O TIPO DE SAÍDA PARA VER:

CALCULAR LINHA CENTRAL

Ver Saída de Dados

CALCULAR PLUMA 2D

Ver Saída de Dados

Ajuda

Recalcular esta página

Entrar com Exemplo de Entrada de Dados

Restaurar Fórmulas para Vs, Dispersividades, R, lambda, e outros

Instruções para Entrada de Dados:

1. Entre com o valor diretamente... ou
 ou 2. Calcule pelo preenchimento das células cinzas abaixo. (Para restaurar as fórmulas, clique o botão abaixo).

Variável* Dado usado diretamente no modelo.
Valor calculado pelo modelo. (Não entre com nenhum dado).

A pluma vista por cima

Fonte Plana Vertical: Observe a Pluma de seção transversal e entre com as Concentrações e Larguras das Regiões 1, 2 e 3

Concentrações na linha central obtidas pela monitoração de poços. Se não há dados deixe em branco ou Entre com "0"

Anexo 1.2. – Dados de entrada do tolueno

BIOSCREEN Sistema de Suporte de Decisão de Atenuação Natural
 Versão em português / Universidade Federal de Santa Catarina Versão 1.4

Tolueno
 Anexo II
 Run Name

Instruções para Entrada de Dados:
 115 1. Entre com o valor diretamente ou
 ou 2. Calcule pelo preenchimento das
 0.02 células cinzas abaixo. (Para
 restaurar as fórmulas, clique o botão abaixo).
 Variável* Dado usado diretamente no modelo.
 20 Valor calculado pelo modelo.
 (Não entre com nenhum dado).

1. HIDROLOGIA
 Velocidade Intersticial* Vs 0,15 (m/ano)
 ou
 Condutividade Hidráulica K 1,0E-04 (cm/s)
 Gradiente Hidráulico i 0,018 (m/m)
 Porosidade n 0,2 (-)

2. DISPERSÃO
 Dispersividade Longitudinal* alpha x 0,6 (m)
 Dispersividade Transversal* alpha y 0,1 (m)
 Dispersividade Vertical* alpha z 0,0 (m)
 ou
 Comprimento Estimado da Pluma Lp 11,2 (m)

3. ADSORÇÃO
 Fator de Retardo* R 1,72 (-)
 ou
 Densidade do Solo rho 1,7 (kg/l)
 Coeficiente de Partição Koc 190 (L/kg)
 Fração de Carbono Orgânico foc 4,5E-4 (-)

4. BIODEGRADAÇÃO
 Coef. de Decaim. de 1a. Ordem* lambda 4,1E-1 (por ano)
 ou
 Meia-Vida do Soluto t-1/2 0,50 (ano)
 ou Modelo de Reação Instantânea
 Delta do Oxigênio* DO (mg/L)
 Delta do Nitrato* NO₃ (mg/L)
 Observed Ferrous Iron* Fe₂₊ (mg/L)
 Delta do Sulfato* SO₄ (mg/L)
 Metano observado* CH₄ (mg/L)

5. GERAL
 Comprim. de Área Modelada* 20 (m) L
 Largura de Área Modelada* 8 (m) W
 Tempo de Simulação* 6,00 (anos)

6. DADOS DA FONTE
 Espessura da Fonte na Zona Satur.* 2 (m)
 Regiões da Fonte:
 Largura* (m) Conc. (mg/L)
 0 0
 0 0
 8 8,743
 0 0
 0 0

Meia Vida da Fonte (ver Help):
 400 0,4 (ano)
 Reação Inst. 1a. Ordem
 Massa Solúvel 2,55 (Kg)
 na fonte NAPL Solo

Fonte Plana Vertical: Observe a Pluma de seção transversal e entre com as Concentrações e Larguras das Reações 1, 2 e 3

A pluma vista por cima

Concentrações na linha central obtidas pela monitoração de poços
 Se não há dados deixe em branco ou Entre com "0"

7. DADOS DE CAMPO PARA COMPARAÇÃO
 Concentração (mg/L) 8,743 2,667 2,168 1,775 1,534
 Distância da fonte (m) 0,00 2,00 4,00 6,00 8,00 10,00 12,00 14,00 16,00 18,00 20,00

8. ESCOLHA O TIPO DE SAÍDA PARA VER:

CALCULAR LINHA CENTRAL **CALCULAR PLUMA 2D** **Ajuda** Recalcular esta página
 Entrar com Exemplo de Entrada de Dados
 Restaurar Fórmulas para Vs, Dispersividades, R, lambda, e outros

Ver Saída de Dados Ver Saída de Dados

Anexo 1.3. – Dados de entrada do etilbenzeno

BIOSCREEN Sistema de Suporte de Decisão de Atenuação Natural
 Versão em português / Universidade Federal de Santa Catarina Versão 1.4

Etilbenzeno
 Anexo III
 Run Name

Instruções para Entrada de Dados:
 115 1. Entre com o valor diretamente ou
 ou 2. Calcule pelo preenchimento das
 0.02 células cinzas abaixo. (Para
 restaurar as fórmulas, clique o botão abaixo).
 Variável* Dado usado diretamente no modelo.
 20 Valor calculado pelo modelo.
 (Não entre com nenhum dado).

1. HIDROLOGIA
 Velocidade Intersticial* Vs 2,8 (m/ano)
 ou
 Condutividade Hidráulica K 1,0E-04 (cm/s)
 Gradiente Hidráulico i 0,018 (m/m)
 Porosidade n 0,2 (-)

2. DISPERSÃO
 Dispersividade Longitudinal* alpha x 0,6 (m)
 Dispersividade Transversal* alpha y 0,1 (m)
 Dispersividade Vertical* alpha z 0,0 (m)
 ou
 Comprimento Estimado da Pluma Lp 11,2 (m)

3. ADSORÇÃO
 Fator de Retardo* R 2,77 (-)
 ou
 Densidade do Solo rho 1,7 (kg/l)
 Coeficiente de Partição Koc 468 (L/kg)
 Fração de Carbono Orgânico foc 4,5E-4 (-)

4. BIODEGRADAÇÃO
 Coef. de Decaim. de 1a. Ordem* lambda 3,0E-1 (por ano)
 ou
 Meia-Vida do Soluto t-1/2 0,50 (ano)
 ou Modelo de Reação Instantânea
 Delta do Oxigênio* DO (mg/L)
 Delta do Nitrato* NO₃ (mg/L)
 Observed Ferrous Iron* Fe₂₊ (mg/L)
 Delta do Sulfato* SO₄ (mg/L)
 Metano observado* CH₄ (mg/L)

5. GERAL
 Comprim. de Área Modelada* 14,5 (m) L
 Largura de Área Modelada* 8 (m) W
 Tempo de Simulação* 6,00 (anos)

6. DADOS DA FONTE
 Espessura da Fonte na Zona Satur.* 2 (m)
 Regiões da Fonte:
 Largura* (m) Conc. (mg/L)
 0 0
 0 0
 8 0,716
 0 0
 0 0

Meia Vida da Fonte (ver Help):
 50 0,4 (ano)
 Reação Inst. 1a. Ordem
 Massa Solúvel 0,77 (Kg)
 na fonte NAPL Solo

Fonte Plana Vertical: Observe a Pluma de seção transversal e entre com as Concentrações e Larguras das Reações 1, 2 e 3

A pluma vista por cima

Concentrações na linha central obtidas pela monitoração de poços
 Se não há dados deixe em branco ou Entre com "0"

7. DADOS DE CAMPO PARA COMPARAÇÃO
 Concentração (mg/L) 716 374 29 276 031
 Distância da fonte (m) 0,00 1,45 2,90 4,35 5,80 7,25 8,70 10,15 11,60 13,05 14,50

8. ESCOLHA O TIPO DE SAÍDA PARA VER:

CALCULAR LINHA CENTRAL **CALCULAR PLUMA 2D** **Ajuda** Recalcular esta página
 Entrar com Exemplo de Entrada de Dados
 Restaurar Fórmulas para Vs, Dispersividades, R, lambda, e outros

Ver Saída de Dados Ver Saída de Dados

Anexo 1.4. – Dados de entrada do m,p-Xileno

BIOSCREEN Sistema de Suporte de Decisão de Atenuação Natural
 Versão em português / Universidade Federal de Santa Catarina Versão 1.4

m,p- Xileno
 Anexo IV
 Run Name

Instruções para Entrada de Dados:
 1. Entre com o valor diretamente... ou
 2. Calcule pelo preenchimento das células cinzas abaixo. (Para restaurar as fórmulas, clique o botão abaixo).
 Variável* Dado usado diretamente no modelo.
 Valor calculado pelo modelo. (Não entre com nenhum dado).

1. HIDROLOGIA
 Velocidade Intersticial* Vs 2,8 (m/ano)
 ou ou
 Condutividade Hidráulica K 1,0E-04 (cm/s)
 Gradiente Hidráulico i 0,018 (m/m)
 Porosidade n 0,2 (-)

2. DISPERSÃO
 Dispersividade Longitudinal* alpha x 0,6 (m)
 Dispersividade Transversal* alpha y 0,1 (m)
 Dispersividade Vertical* alpha z 0,0 (m)
 ou ou
 Comprimento Estimado da Pluma Lp 11,2 (m)

3. ADSORÇÃO
 Fator de Retardo* R 2,44 (-)
 ou ou
 Densidade do Solo rho 1,7 (kg/l)
 Coeficiente de Partição Koc 381 (L/kg)
 Fração de Carbono Orgânico foc 4,5E-4 (-)

4. BIODEGRADAÇÃO
 Coef. de Decaim. de 1a. Ordem* lambda 7,0E-2 (por ano)
 ou ou
 Meia-Vida do Soluto t-1/2 0,50 (ano)
 ou Modelo de Reação Instantânea
 Delta do Oxigênio* DO (mg/L)
 Delta do Nitrato* NO₃ (mg/L)
 Observed Ferrous Iron* Fe₂₊ (mg/L)
 Delta do Sulfato* SO₄ (mg/L)
 Metano observado* CH₄ (mg/L)

5. GERAL
 Comprim. de Área Modelada* 20 (m)
 Largura de Área Modelada* 8 (m) W
 Tempo de Simulação* 6,00 (anos)

6. DADOS DA FONTE
 Espessura da Fonte na Zona Satur.: 2 (m)
 Regiões da Fonte:

Largura* (m)	Conc. (mg/L)
0	0
0	0
8	2,2
0	0
0	0

 Meia Vida da Fonte (ver Help): 100 (ano)
 Reação Inst. 1a. Ordem 0,4
 Massa Solúvel 3,07 (Kg)
 na fonte NAPL Solo

Fonte Plana Vertical: Observe a Pluma da seção transversal e entre com as Concentrações e Larguras das Regiões 1, 2 e 3

A pluma vista por cima

Concentrações na linha central obtidas pela monitoração de poços
 Se não há dados deixe em branco ou Entre com "0"

7. DADOS DE CAMPO PARA COMPARAÇÃO

Concentração (mg/L)	2,2	896	687	439	263									
Distância da fonte (m)	0,00	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00	12,00	14,00	16,00	18,00	20,00			

8. ESCOLHA O TIPO DE SAÍDA PARA VER:

CALCULAR LINHA CENTRAL **CALCULAR PLUMA 2D** **Ajuda** **Recalcular esta página**

Ver Saída de Dados **Ver Saída de Dados** **Entrar com Exemplo de Entrada de Dados** **Restaurar Fórmulas para Vs, Dispersividades, R, lambda, e outros**

Anexo 1.5. – Dados de entrada do o-Xileno

BIOSCREEN Sistema de Suporte de Decisão de Atenuação Natural
 Versão em português / Universidade Federal de Santa Catarina Versão 1.4

o- Xileno
 Anexo V
 Run Name

Instruções para Entrada de Dados:
 1. Entre com o valor diretamente... ou
 2. Calcule pelo preenchimento das células cinzas abaixo. (Para restaurar as fórmulas, clique o botão abaixo).
 Variável* Dado usado diretamente no modelo.
 Valor calculado pelo modelo. (Não entre com nenhum dado).

1. HIDROLOGIA
 Velocidade Intersticial* Vs 2,8 (m/ano)
 ou ou
 Condutividade Hidráulica K 1,0E-04 (cm/s)
 Gradiente Hidráulico i 0,018 (m/m)
 Porosidade n 0,2 (-)

2. DISPERSÃO
 Dispersividade Longitudinal* alpha x 0,6 (m)
 Dispersividade Transversal* alpha y 0,1 (m)
 Dispersividade Vertical* alpha z 0,0 (m)
 ou ou
 Comprimento Estimado da Pluma Lp 11,2 (m)

3. ADSORÇÃO
 Fator de Retardo* R 2,60 (-)
 ou ou
 Densidade do Solo rho 1,7 (kg/l)
 Coeficiente de Partição Koc 422 (L/kg)
 Fração de Carbono Orgânico foc 4,5E-4 (-)

4. BIODEGRADAÇÃO
 Coef. de Decaim. de 1a. Ordem* lambda 1,5E-1 (por ano)
 ou ou
 Meia-Vida do Soluto t-1/2 0,50 (ano)
 ou Modelo de Reação Instantânea
 Delta do Oxigênio* DO (mg/L)
 Delta do Nitrato* NO₃ (mg/L)
 Observed Ferrous Iron* Fe₂₊ (mg/L)
 Delta do Sulfato* SO₄ (mg/L)
 Metano observado* CH₄ (mg/L)

5. GERAL
 Comprim. de Área Modelada* 20 (m)
 Largura de Área Modelada* 8 (m) W
 Tempo de Simulação* 6,00 (anos)

6. DADOS DA FONTE
 Espessura da Fonte na Zona Satur.: 2 (m)
 Regiões da Fonte:

Largura* (m)	Conc. (mg/L)
0	0
0	0
8	1,152
0	0
0	0

 Meia Vida da Fonte (ver Help): 80 (ano)
 Reação Inst. 1a. Ordem 0,4
 Massa Solúvel 1,24 (Kg)
 na fonte NAPL Solo

Fonte Plana Vertical: Observe a Pluma da seção transversal e entre com as Concentrações e Larguras das Regiões 1, 2 e 3

A pluma vista por cima

Concentrações na linha central obtidas pela monitoração de poços
 Se não há dados deixe em branco ou Entre com "0"

7. DADOS DE CAMPO PARA COMPARAÇÃO

Concentração (mg/L)	1,152	533	434	37	238									
Distância da fonte (m)	0,00	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00	12,00	14,00	16,00	18,00	20,00			

8. ESCOLHA O TIPO DE SAÍDA PARA VER:

CALCULAR LINHA CENTRAL **CALCULAR PLUMA 2D** **Ajuda** **Recalcular esta página**

Ver Saída de Dados **Ver Saída de Dados** **Entrar com Exemplo de Entrada de Dados** **Restaurar Fórmulas para Vs, Dispersividades, R, lambda, e outros**

Anexo 1.6. – Dados de entrada do etanol

BIOSCREEN Sistema de Suporte de Decisão de Atenuação Natural
 Versão em português / Universidade Federal de Santa Catarina Versão 1.4

Etanol
 Anexo VI
 Run Name

1. HIDROLOGIA
 Velocidade Intersticial* Vs 2,8 (m/ano)
 ou
 Condutividade Hidráulica K 1,0E-04 (cm/s)
 Gradiente Hidráulico i 0,018 (m/m)
 Porosidade n 0,2 (-)

2. DISPERSÃO
 Dispersividade Longitudinal* alpha x 0,6 (m)
 Dispersividade Transversal* alpha y 0,1 (m)
 Dispersividade Vertical* alpha z 0,0 (m)
 ou
 Comprimento Estimado da Pluma Lp 11,2 (m)

3. ADSORÇÃO
 Fator de Retardo* R 1,00 (-)
 ou
 Densidade do Solo rho 1,7 (kg/l)
 Coeficiente de Partição Koc (L/kg)
 Fração de Carbono Orgânico foc 6,0E-4 (-)

4. BIODEGRADAÇÃO
 Coef. de Decaim. de 1a. Ordem* lambda 4,2E-1 (por ano)
 ou
 Meia-Vida do Soluto t-1/2 0,50 (ano)
 ou Modelo de Reação Instantânea
 Delta do Oxigênio* DO (mg/L)
 Delta do Nitrato* NO₃ (mg/L)
 Observed Ferrous Iron* Fe₂₊ (mg/L)
 Delta do Sulfato* SO₄ (mg/L)
 Metano observado* CH₄ (mg/L)

5. GERAL
 Comprim. de Área Modelada* 14,5 (m)
 Largura de Área Modelada* 8 (m) W
 Tempo de Simulação* 2,6896 (anos)

6. DADOS DA FONTE
 Espessura da Fonte na Zona Satur.* 2 (m)
 Regiões da Fonte:
 Largura* (m) Conc. (mg/L)
 0 0
 8 2503
 0 0
 0 0
 Meia Vida da Fonte (ver Help):
 <1 0,4 (ano)
 Reação Inst. 1a. Ordem
 Massa Solúvel 18,96 (Kg)
 na fonte NAPL Solo
 Concentrações na linha central obtidas pela monitoração de poços
 Se não há dados deixe em branco ou Entre com "0"

7. DADOS DE CAMPO PARA COMPARAÇÃO
 Concentração (mg/L) 2503,0 2193,0 2034,0 610,0 473,0
 Distância da fonte (m) 0,00 1,45 2,90 4,35 5,80 7,25 8,70 10,15 11,60 13,05 14,50

8. ESCOLHA O TIPO DE SAÍDA PARA VER:
 CALCULAR LINHA CENTRAL CALCULAR PLUMA 2D Ajuda Recalcular esta página
 Ver Saída de Dados Ver Saída de Dados
 Entrar com Exemplo de Entrada de Dados
 Restaurar Fórmulas para Vs, Dispersividades, R, lambda, e outros

Instruções para Entrada de Dados:
 115 1. Entre com o valor diretamente... ou
 ou 2. Calcule pelo preenchimento das
 0,02 células cinzas abaixo. (Para
 restaurar as fórmulas, clique o botão abaixo).
 Variável* Dado usado diretamente no modelo.
 Valor calculado pelo modelo.
 (Não entre com nenhum dado).

Anexo 1.7. – Dados de entrada para brometo de potássio

BIOSCREEN Sistema de Suporte de Decisão de Atenuação Natural
 Versão em português / Universidade Federal de Santa Catarina Versão 1.4

Brometo
 Anexo VI
 Run Name

1. HIDROLOGIA
 Velocidade Intersticial* Vs 2,8 (m/ano)
 ou
 Condutividade Hidráulica K 1,0E-04 (cm/s)
 Gradiente Hidráulico i 0,018 (m/m)
 Porosidade n 0,2 (-)

2. DISPERSÃO
 Dispersividade Longitudinal* alpha x 0,6 (m)
 Dispersividade Transversal* alpha y 0,1 (m)
 Dispersividade Vertical* alpha z 0,0 (m)
 ou
 Comprimento Estimado da Pluma Lp 11,2 (m)

3. ADSORÇÃO
 Fator de Retardo* R 1,00 (-)
 ou
 Densidade do Solo rho 1,7 (kg/l)
 Coeficiente de Partição Koc 38 (L/kg)
 Fração de Carbono Orgânico foc 5,7E-5 (-)

4. BIODEGRADAÇÃO
 Coef. de Decaim. de 1a. Ordem* lambda 0,0E+0 (por ano)
 ou
 Meia-Vida do Soluto t-1/2 0,50 (ano)
 ou Modelo de Reação Instantânea
 Delta do Oxigênio* DO (mg/L)
 Delta do Nitrato* NO₃ (mg/L)
 Observed Ferrous Iron* Fe₂₊ (mg/L)
 Delta do Sulfato* SO₄ (mg/L)
 Metano observado* CH₄ (mg/L)

5. GERAL
 Comprim. de Área Modelada* 15,5 (m)
 Largura de Área Modelada* 10,8 (m) W
 Tempo de Simulação* 1,3300 (anos)

6. DADOS DA FONTE
 Espessura da Fonte na Zona Satur.* 2 (m)
 Regiões da Fonte:
 Largura* (m) Conc. (mg/L)
 0 0
 0 0
 8 2503
 0 0
 0 0
 Meia Vida da Fonte (ver Help):
 <1 0,4 (ano)
 Reação Inst. 1a. Ordem
 Massa Solúvel 1,00 (Kg)
 na fonte NAPL Solo
 Concentrações na linha central obtidas pela monitoração de poços
 Se não há dados deixe em branco ou Entre com "0"

7. DADOS DE CAMPO PARA COMPARAÇÃO
 Concentração (mg/L) 102,0 50,0 2,49 24 45 17
 Distância da fonte (m) 0,00 1,35 3,10 4,65 6,20 7,75 9,30 10,85 12,40 13,95 15,50

8. ESCOLHA O TIPO DE SAÍDA PARA VER:
 CALCULAR LINHA CENTRAL CALCULAR PLUMA 2D Ajuda Recalcular esta página
 Ver Saída de Dados Ver Saída de Dados
 Entrar com Exemplo de Entrada de Dados
 Restaurar Fórmulas para Vs, Dispersividades, R, lambda, e outros

Instruções para Entrada de Dados:
 115 1. Entre com o valor diretamente... ou
 ou 2. Calcule pelo preenchimento das
 0,02 células cinzas abaixo. (Para
 restaurar as fórmulas, clique o botão abaixo).
 Variável* Dado usado diretamente no modelo.
 Valor calculado pelo modelo.
 (Não entre com nenhum dado).

Anexo 2. – Composições moleculares da gasolina pura

A Tabela a seguir apresenta as composições moleculares dos compostos integrantes da gasolina pura.

**TABELA 27 – COMPOSIÇÕES MOLECULARES DA GASOLINA PURA
(FERNANDES, 1997)**

SOLUTOS	PESO MOL. g/mol	% VOL.	% MASSA	FRAÇÃO MOLAR
Benzeno	78,11	0,52	0,608	0,0078
Tolueno	92,13	3,38	3,869	0,042
m,p- Xileno	106,16	3,96	4,697	0,0442
o- Xileno	106,16	1,56	1,847	0,0170