

**MIGRAÇÃO DE ETANOL PARA A ZONA SATURADA ATRAVÉS DA
LIBERAÇÃO CONTROLADA DE UMA MISTURA DE GASOLINA E
ETANOL COM 85% V/V DE ETANOL NA ZONA NÃO SATURADA DO
SOLO**

Márcia Michele Fialho Farias¹; Cristina Cardoso Nunes²; Henry Xavier Corseuil³

RESUMO – Uma mistura de gasolina com alto teor de etanol (200 L de E85: 85%v etanol anidro e 15%v gasolina) foi liberada na zona não saturada do solo com o objetivo de avaliar a migração do etanol do solo para a zona saturada em meios dinâmicos, onde a variação do lençol freático é um fator importante a ser considerado. O acompanhamento da transferência do etanol da zona não saturada para a zona saturada foi realizado por meio de análises da concentração do etanol no solo, avaliação da variação do nível do lençol, distribuição espacial de etanol na zona saturada e quantificação de massa na fase dissolvida em diferentes profundidades. Desta forma, para uma variação de nível do lençol de 0,80 m em solo arenoso, espessura de franja capilar de 0,10 m, temperaturas médias da água subterrânea de 22°C, foi possível constatar a migração do etanol para a zona saturada conforme os seguintes indicativos: elevadas concentrações de etanol na água subterrânea (superiores a 10.000 mg.L⁻¹) e o percentual elevado da massa total derramada presente na zona saturada, superior a 65%, após 82 dias de liberação. Este resultado difere daqueles que demonstraram a retenção e migração horizontal do etanol na franja capilar.

PALAVRAS-CHAVE: Migração, etanol, franja capilar.

ABSTRACT – A mixture of high ethanol content (200 L of E85: 85%v ethanol neat and 15%v gasoline) was released in the unsaturated soil zone of a field experiment, aiming to assess ethanol migration from the soil to the saturated zone in dynamics environments, where water table fluctuation should be concerned. The monitoring of ethanol transference to unsaturated zone was performed through ethanol concentration analysis in the soil, evaluation of water table fluctuation, spatial distribution of ethanol in the saturated zone and quantification of ethanol mass in the dissolved phase at different depths. Therefore, for a water table variation in sandy soil of 0.80 meters, 0.10 meters of capillary fringe thickness and groundwater annual average temperature of 22°C, ethanol migration to the saturated zone was noticed by the following evidences: high ethanol concentration in groundwater (higher than 10.000 mg.L⁻¹) and high percentage of total dissolved mass spilled in saturated zone - above 65%, 82 days after the release. Such result differs from those that demonstrated the retention and horizontal migration of ethanol in capillary fringe.

KEYWORDS: Migration, ethanol, capillary fringe.

¹ Química bacharel e licenciada pela Universidade Federal de Santa Catarina. Mestranda em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas (REMAS) - Florianópolis, SC - 88040-970. Tel.: (48) 3721-7569. Email: fialhofarias@gmail.com.

² Engenheira Química pela Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ). Doutora em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)E-mail:crisnunes@ens.ufsc.br

³ PhD em Engenharia Ambiental pela Universidade de Michigan. Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina. Orientador e coordenador do Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas (REMAS/UFSC). Email: corseuil@ens.ufsc.br.

INTRODUÇÃO

Sistemas de armazenamento e transporte de combustíveis são empreendimentos potencialmente poluidores e geradores de acidentes ambientais. A fim de minimizar a utilização de combustíveis fósseis, as políticas ambientais de diversas nações incluíram o etanol em suas matrizes energéticas com diversos teores na mistura com a gasolina (entre 5 a 95% v/v). Apesar do uso do etanol ser responsável pela redução das emissões de gases de efeito estufa, os possíveis impactos ambientais causados pelos derramamentos de biocombustíveis (gasolina e etanol) em solos e água subterrânea justificam as pesquisas que têm sido desenvolvidas para compreender os processos de migração de misturas de etanol e gasolina através do solo até a zona saturada.

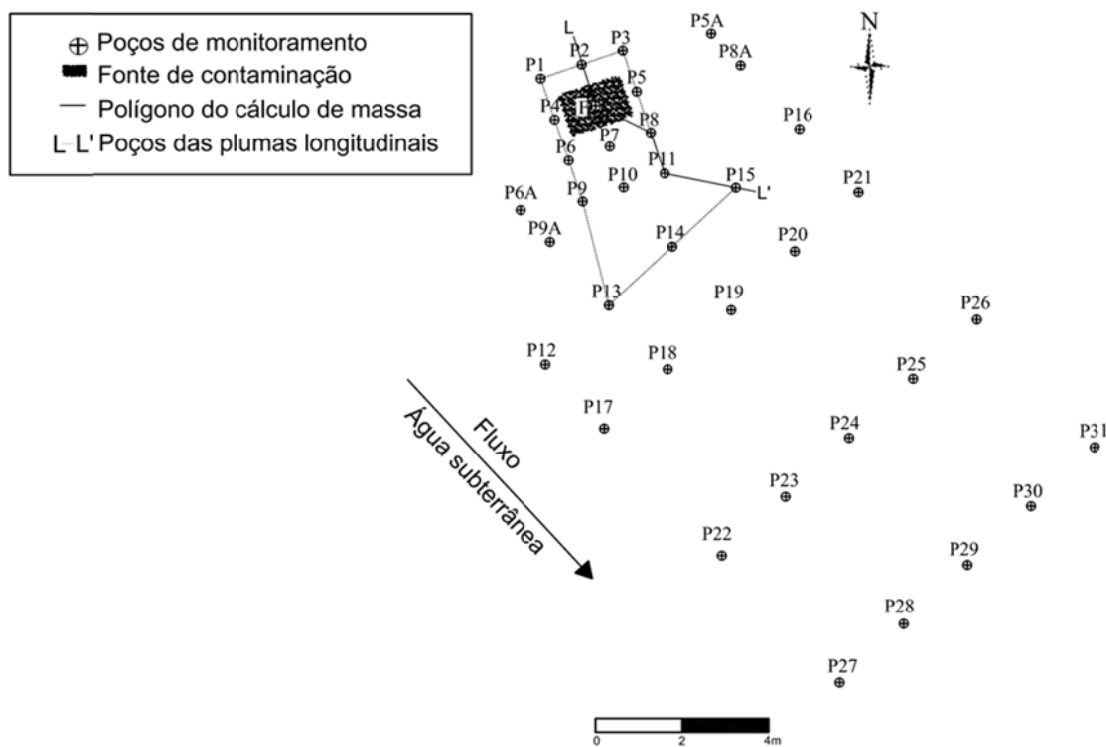
Em casos de derramamentos de combustíveis no solo, o processo de transporte se inicia por meio da infiltração do combustível na zona não saturada em resposta às forças gravitacionais até que ele atinja a franja capilar, onde então acontecerá a sua difusão. Na franja capilar, passarão a atuar a força gravitacional e as forças capilares e, posteriormente, o combustível migrará para a zona saturada. As pesquisas, sejam em laboratório ou em campo, com diferentes teores de etanol, demonstram a retenção do etanol à franja capilar em caso de derramamentos de combustíveis na zona não saturada e concluem que o transporte preferencial do etanol se dá horizontalmente na franja capilar [Stafford *et al.* (2009), Silliman (2002); Cápiro *et al.* (2007); McDowell e Powers, (2001), Freitas *et al.* (2011), Freitas e Barker (2011)]. É relevante destacar que os trabalhos mencionados, de laboratório ou campo, não consideraram a variação do nível de água (em tanques e colunas) ou do nível do lençol freático (em aquíferos) em suas abordagens. A variação do nível do lençol, causada principalmente pela recarga e/ou exploração da água subterrânea, influencia o transporte e migração de poluentes, sendo relevante a sua inclusão como variável na avaliação da migração de combustíveis, principalmente daqueles com altos teores de etanol, dada a solubilidade deste composto em água e seu efeito cossolvente [Corseuil *et al.* (2004)].

Assim, este trabalho foi motivado pela ausência de estudos de campo que tratem da migração de combustíveis com alto teor de etanol, em condições dinâmicas do meio, onde são comuns variações do nível do lençol freático, nas quais é possível se supor a migração do etanol até a zona saturada. O estudo em questão apresenta a avaliação da migração do etanol, para a zona saturada, a partir de uma liberação controlada de 200 L de E85 (mistura de 85%v de etanol e 15%v de gasolina) no solo sob condições dinâmicas do meio. O acompanhamento da transferência do etanol da zona não saturada para a zona saturada foi realizado por meio de análises da concentração do etanol no solo, avaliação do nível do lençol freático, distribuição espacial das plumas de etanol na zona saturada e quantificação de massa de etanol na fase dissolvida.

METODOLOGIA

Descrição da área e Liberação do combustível

A área experimental (Figura 1) se localiza na Fazenda da Ressacada, Florianópolis, SC (27°40'S, 48°31'W), possui uma área de 104 m² (13 m de comprimento e 8 m de largura), sendo constituída por 36 poços de monitoramento instalados na direção do fluxo da água subterrânea; os poços de monitoramento são multiníveis, são 5 níveis de profundidade: 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0 m em relação à cota do terreno; as profundidades foram definidas de acordo com o nível do lenço freático no período de instalação dos poços. A área experimental foi coberta com uma lona plástica e pedrisco para evitar a recarga direta. A precipitação anual média de 1600 mm e temperatura média da água subterrânea de 22°C [Corseuil *et al.* (2011)].



O solo da área experimental é arenoso (84% de areia fina, 9% de areia média e 7% de silte – Laboratório de Mecânica dos Solos da UFSC) e teor de carbono orgânico de 0,5%. O nível do lençol foi medido diariamente com medidor de nível d'água Heron em nove piezômetros da área experimental, sendo o resultado diário a média dos piezômetros utilizados. Os dados pluviométricos diários foram obtidos junto à Base Aérea de Florianópolis, próximo à área experimental.

A liberação de 200 L de E85 (85%v etanol anidro e 15%v gasolina, sendo estes, fornecidos pela PETROBRAS/UN-REPAR) ocorreu em 8 de setembro de 2010, concomitantemente, com uma solução saturada de brometo de potássio, recalitrante, utilizada como traçador. A liberação foi

realizada na região designada como fonte (Figura 1) através de uma cavidade de 1,0 m de comprimento x 1,5 m de largura x 0,25 m de profundidade (27°40'S, 48°31'W).

Zona não saturada

Análise de solo

As análises de solo foram realizadas com o objetivo de avaliar a possível presença de etanol na zona não saturada três meses após a liberação da mistura de etanol e gasolina. As amostras de solo foram coletadas, em triplicata, em dois locais: na região da fonte de contaminação e próximo ao poço P11 na direção do fluxo da água subterrânea (Figura 1), nas profundidades de 0,5 e 0,8 m. Estas amostras foram extraídas com o auxílio de um trado, inseridas em um saco plástico inerte e armazenadas em frasco universal de coleta. Destas amostras, um peso conhecido, diluído em 10 mL de água, foi colocado em um *vial* e analisado por cromatografia a gás, com parâmetros cromatográficos descritos em Corseuil *et al.* (2011).

Zona saturada

A direção do fluxo da água subterrânea foi determinada através de medição do nível do lençol nos piezômetros ao redor da área (Figura 1) durante dois anos e validada através do monitoramento do traçador. As amostras de água subterrânea foram coletadas, com bomba peristáltica (*Millipore*, tipo *Easy Load*), com variador de velocidade e mangueiras *Masterflex® Tygon*, em frasco âmbar de 30 mL para análise de brometo e *vials* de 40 mL para análise de etanol. A conservação das amostras para análise de etanol foi efetuada com 3 gotas de ácido sulfúrico (H₂SO₄) nos *vials* de 40 mL, garantindo pH<2 [Zhang *et al.*, (2006)]. Os parâmetros cromatográficos para cromatografia gasosa e de íons utilizados na determinação da concentração de etanol (gás), assim como para brometo (íons) presentes na zona saturada do solo, foram descritos em Corseuil *et al.* (2011).

A avaliação da migração do etanol na zona saturada foi realizada por meio de plumas e estimativa de massa. As plumas (mg.L⁻¹) em águas subterrâneas foram construídas com o auxílio do programa computacional *Surfer 8.0* e, representadas transversalmente ao sentido do fluxo da água subterrânea (corte L-L' – Figura 1). A estimativa da massa de etanol presente na zona saturada foi feita através do cálculo da massa dissolvida em um volume pré-definido (polígono de cálculo de massa –Figura 1). Neste trabalho foi utilizado o método de interpolação espacial da mínima curvatura [Corseuil *et al.* (2011)]. Considerando a área estabelecida pelo polígono de interpolação da Figura 1 e as concentrações obtidas na fase dissolvida para o etanol nos diferentes níveis (2,0;

3,0; 4,0; 5,0 e 6,0), estimou-se a massa de cada nível durante o período do experimento e o seu somatório representa a massa total dissolvida em cada período de tempo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Variação do nível do lençol freático

O período de monitoramento considerado neste estudo foi de 8 de setembro a 29 de novembro de 2010, perfazendo um total de 82 dias. A variação máxima do nível do lençol freático nesta época foi de 0,8 m (1,6 – 0,8 m), sendo consequência, principalmente, da precipitação local. Destaca-se que durante todo o período monitoramento, as variações no nível do lenço foram relevantes, isto é, o nível do lençol não pode ser considerada uma variável constante ao longo do experimento, reafirmando a sua relevância para a compreensão do processo de migração do etanol após a liberação no solo (Figura 2). A franja capilar na área experimental foi estimada em 10 cm [Hillel, (1980)], compatível com a espessura relatada por trabalhos realizados em solos arenosos, que se situa entre 10 – 35 cm, . [McDowell & Powers (2001); Cápiro *et al.* (2007); Stafford *et al.* (2009)]. A ausência de etanol na zona não saturada foi confirmada pelo resultado das amostras de solo na região da fonte, em 2 locais de monitoramento próximos à fonte, nas profundidades de 0,5 e 0,8 m, após 3 meses da liberação do biocombustível

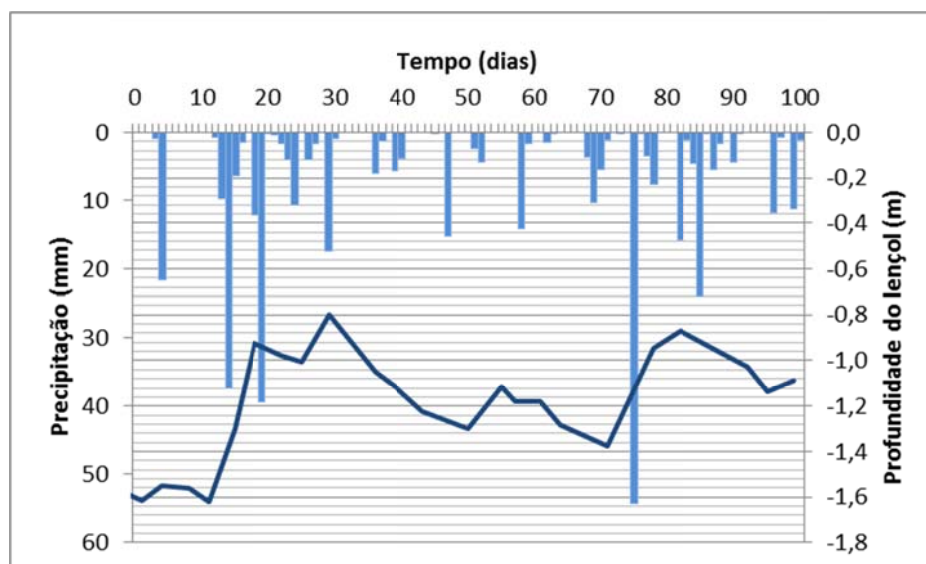


Figura 2 – Variação do nível do lençol freático e precipitação.

Distribuição espacial do traçador brometo e do etanol

Com o intuito de quantificar a massa de etanol que migra para a zona saturada em condições dinâmicas do meio, foram elaboradas plumas em corte longitudinal L-L' (Figura 1) para a apresentação da distribuição espacial deste álcool. O brometo foi utilizado como traçador por se tratar de uma substância recalcitrante, solúvel em água, portanto, um indicador da direção do fluxo subterrâneo. A infiltração completa dos 200 L de mistura de etanol e gasolina se deu a cerca de 80 minutos após a liberação na zona não saturada do solo.

A migração do etanol e do brometo para o lençol freático foi avaliada pela análise da concentração aquosa de ambos os compostos ao longo do tempo. O processo de migração de do brometo e do etanol se deu de forma semelhante ao longo do tempo, ainda que as concentrações de etanol em água subterrânea tenham sido significativamente superiores às daquelas do brometo devido à relação de volume derramado entre os dois compostos ($KBr (3L) / etanol (170L) = 0,018$). A concentração do etanol se elevou significativamente entre um dia e uma semana após a liberação do E85, passando de 400 mg.L^{-1} a 10.000 mg.L^{-1} (Figura 3). A concentração máxima de etanol, 14.387 mg.L^{-1} ($1,83\%_{v/v}$), foi detectada após dois meses de experimento a 2 m de distância da fonte (P11) de liberação do E85, na direção do fluxo da água subterrânea (Figura 1). Os valores elevados da concentração do etanol na água subterrânea são um forte indício que o etanol migrou para a zona saturada. A concentração máxima obtida para o etanol (14.387 mg.L^{-1}) é equivalente àquela encontrada para o E95 (12.800 mg.L^{-1}), após dois meses da liberação diretamente na zona saturada [Freitas *et al.* (2011)]. O fato das concentrações do etanol provenientes de uma liberação no solo serem equivalentes às daquelas de um experimento com liberação diretamente no meio saturado no mesmo período de tempo são mais um indicativo de que o etanol migrou para a zona saturada (Figura 3 e Figura 4).

A migração do etanol e do brometo da zona não saturada para a zona saturada pode ser também visualizada comparando-se a localização de suas plumas ao longo do tempo, com a variação do nível do lençol. Aos 7 dias após a liberação, o nível do lençol era 1,5 metros e o volume de etanol e do brometo na zona saturada era pequeno (Figura 3). Com a elevação do nível de 1,5 para 1,1 m, isto é, com a aproximação do nível do lençol da superfície do terreno, aos 27 e 82 dias, as plumas de ambos aumentaram seu volume (Figura 4), causado pela transferência de ambos (etanol e brometo) da zona não saturada para a zona saturada (Figura 4).

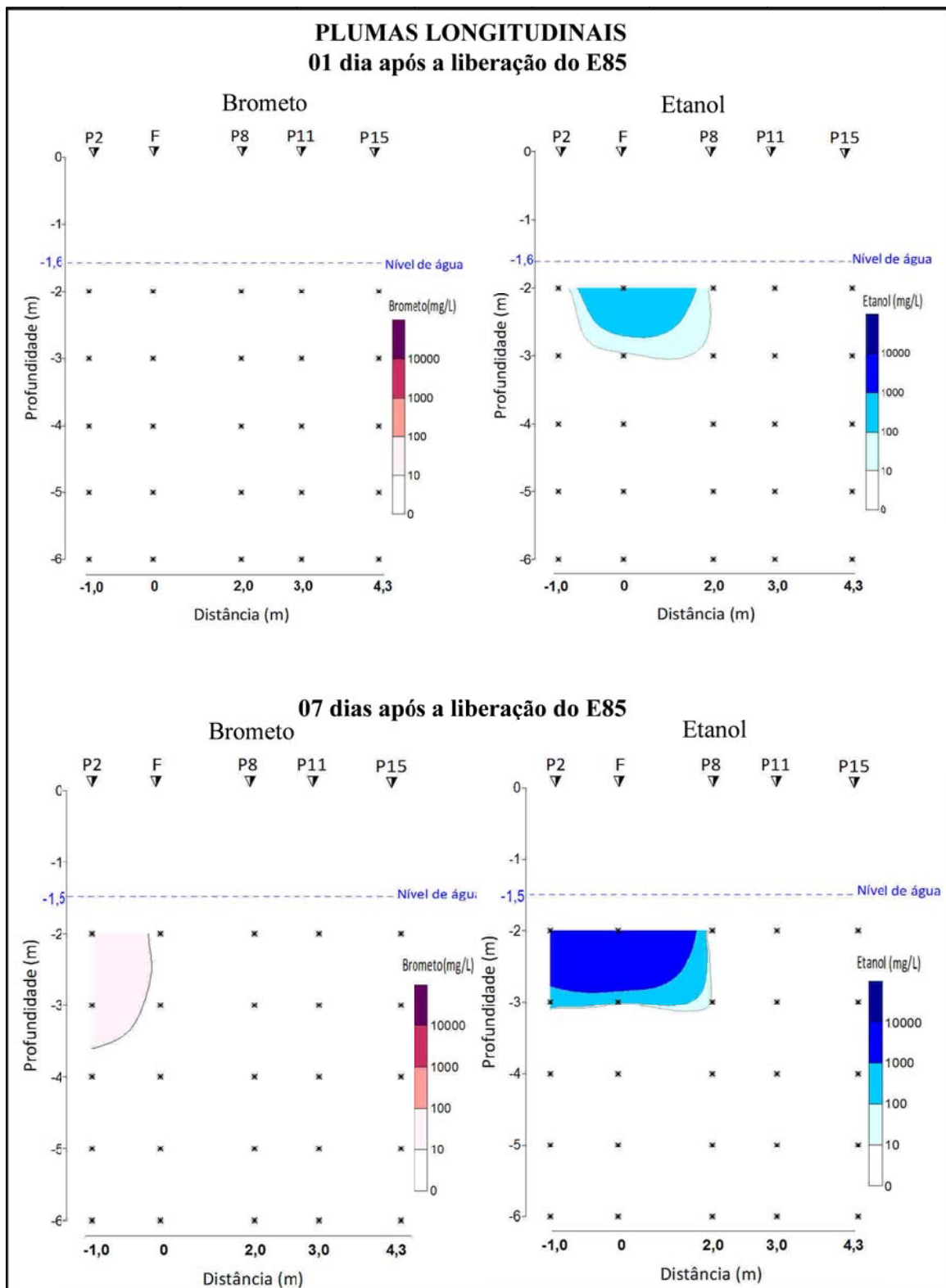


Figura 3 – Plumas longitudinais de brometo e etanol 1 e 7 dias após a liberação do E85.

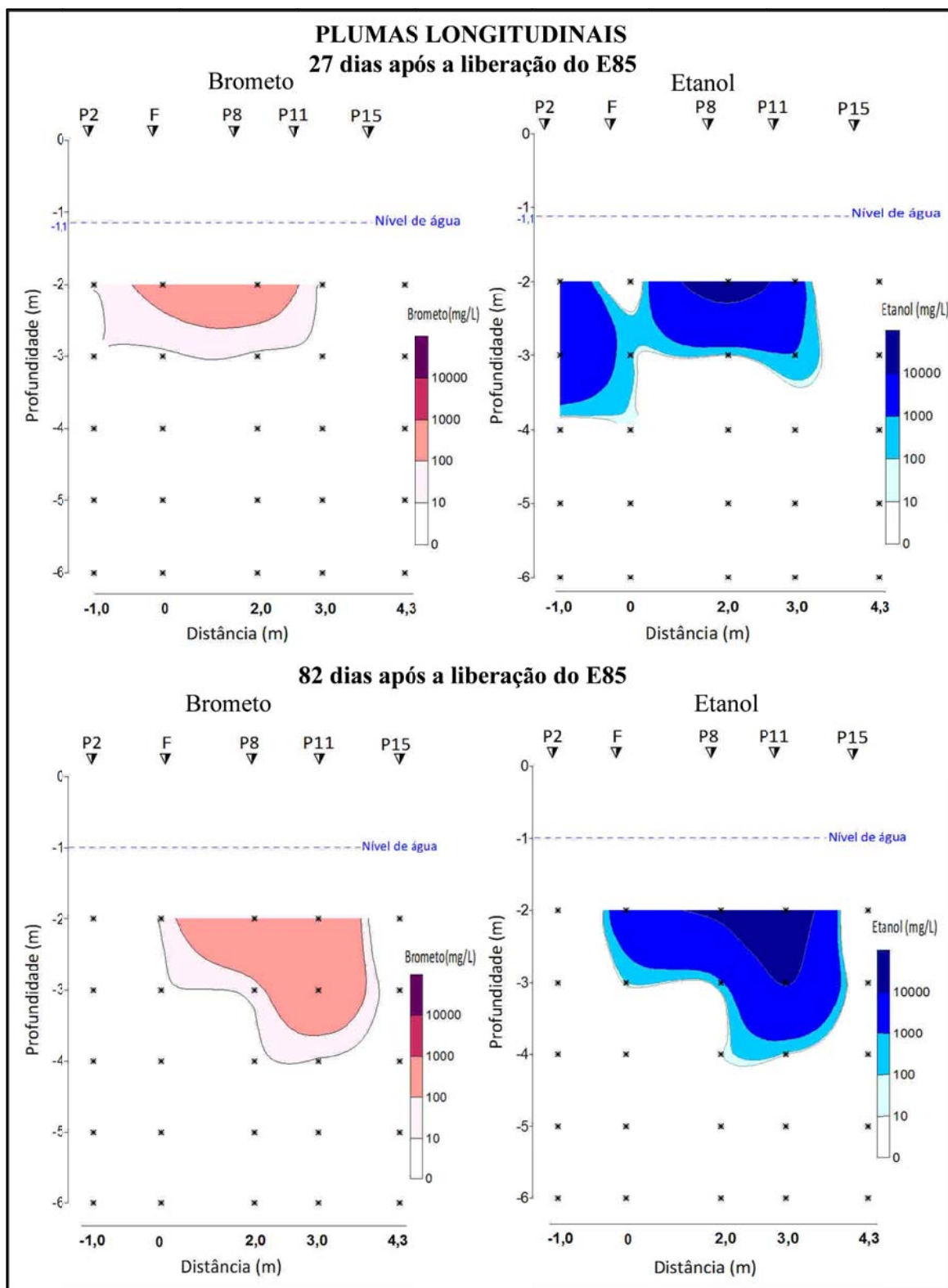


Figura 4 – Plumas longitudinais de brometo e etanol 27 e 82 dias após a liberação do E85.

Estimativa de massa

Com o intuito de apresentar um indicativo quantitativo da migração do etanol da zona não saturada para a zona saturada, estimou-se a massa dissolvida do etanol ao longo do tempo a partir das concentrações medidas na área experimental nas profundidades descritas na metodologia. O

resultado da estimativa de massa é outro fator que corrobora para a comprovar a suposição de que o etanol migra para a zona saturada. Considerando a massa de etanol liberada na zona não saturada, 134.300 g (170 L e densidade = 0,79 g/L), em 82 dias de experimento, o somatório das massas dissolvidas na zona saturada de todos os níveis monitorados correspondeu à 63% desta massa (Figura 5: A). Destaca-se que não houve monitoramento entre 2 metros de profundidade e o nível do lençol freático, devido à variação constante do mesmo (Figura 3 e Figura 4), e com isso, as concentrações de etanol dissolvidas naquela região não foram consideradas no cálculo de massa, sendo, portanto, a massa estimada é inferior à massa real de etanol presente na zona saturada.

Com o objetivo de se avaliar em que nível de profundidade se concentrou a maior massa de etanol na zona saturada, foi calculada a fração de massa de etanol entre os respectivos níveis de profundidade e massa total dissolvida (M_n/M_d), (Figura 5: B). Constatou-se que o nível de profundidade 2 m foi o responsável pela maior massa dissolvida de etanol. Este fato pode ser justificado pelas propriedades químicas do etanol, tais como baixa densidade e alta solubilidade em água. Este fato já havia sido observado em pesquisas anteriores, onde uma mistura de gasolina com 24% v/v de etanol foi liberada diretamente no lençol freático [Fernandes (2002); Nunes (2007)].

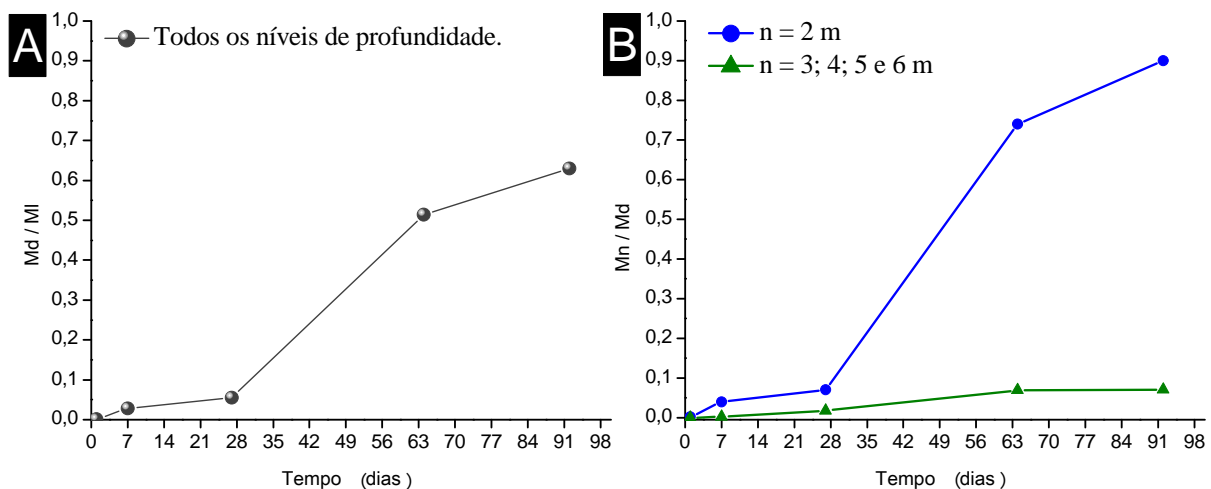


Figura 5 - (A) Massa de etanol total dissolvida pela massa de etanol liberada (M_d/M_l) e (B) Massa de etanol por nível de profundidade pela massa total de etanol dissolvida (M_n/M_d).

CONCLUSÃO

Para meios dinâmicos, onde ocorre a variação do nível do lençol freático, com temperaturas médias da água subterrânea de 22°C observou-se a migração do etanol para a zona saturada. Para tal resultado deve-se considerar também o volume derramado de etanol (170L) e a relação entre a variação do lençol e espessura da franja capilar (8:1). Dentre os indicativos que sustentam essa constatação, temos as elevadas concentrações de etanol no meio saturado (superiores a 10.000

mg.L⁻¹) e o percentual da massa derramada presente no meio saturado (63%) após 82 dias de liberação, sendo o nível de profundidade de 2 metros aquele que concentrou a maior massa de etanol. Este resultado difere daqueles que demonstraram a retenção e migração horizontal do etanol na franja capilar.

BIBLIOGRAFIA

CÁPIRO, N. L.; STAFFORD, B. P.; RIXEY W. G.; BEDIENT, P. B.; ALVAREZ, P. J. J. (2007) "Fuel-grade ethanol transport and impacts to groundwater in a pilot-scale aquifer tank". *Water Research* 41 (3), pp.656-664.

CORSEUIL, H.; KAIPPER, B.; FERNANDES M. (2004). "*Cosolvency effect in subsurface systems contaminated with petroleum hydrocarbons and ethanol*". *Water Research*, 38 (6), pp.1449-1456.

CORSEUIL, H. X.; MONIER, A. L.; FERNANDES, M.; SCHNEIDER, M. R.; NUNES, C.; DO ROSÁRIO, M.; ALVAREZ, P. J. J. (2011). "*BTEX Plume Dynamics Following an Ethanol Blend Release: Geochemical Footprint and Thermodynamic Constraints on Natural Attenuation*". *Environmental Science & Technology* 45 (8), pp.3422-3429.

FERNANDES, M. (2002). *Atenuação natural da contaminação de aquífero submetido a derramamento de gasolina*. Florianópolis. 213p. Tese de doutorado em Química – Universidade Federal de Santa Catarina.

FREITAS, J. G.; BAKER, J. F. in press. "*Monitoring Lateral Transport of Ethanol and Dissolved Gasoline Compounds in the Capillary Fringe*". *Ground Water Monitoring & Remediation*.

FREITAS, J. G.; MOCANU, M.; ZOBY, J.; MOLSON, J.; BARKER, J. Migration and fate ethanol-enhanced gasoline in groundwater: A modelling analysis of a field experiment. *Journal of Contaminant Hydrology*, 119, 25-43; 2011.

HILLEL, D. (1980). *Fundamentals of soil physics*. New York, Academic Press, 413p.

NUNES, C. C.; CORSEUIL, H. X. (2007). "*Importância do etanol na atenuação natural de águas subterrâneas impactadas por gasolina*". *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental* 12 (3), pp.259-265.

MCDOWELL, C. J.; POWERS, S. E. (2003). "*Mechanisms affecting the infiltration and distribution of ethanol-blended gasoline in the vadose zone*". *Environmental Science and Technology*. (37), pp. 1803-1810.

STAFFORD, B. P.; CÁPIRO, N. L.; ALVAREZ, P. J. J.; RIXEY, W. G. (2009). "*Pore water characteristics following a release of neat ethanol onto pre-existing NAPL*". *Ground Water Monitoring & Remediation*, 29 (3), pp. 93-104.

ZHANG, Y.; KHAN, I. A.; CHEN, X.-H.; SPALDING, R. F. (2006). "*Transport and degradation of ethanol in groundwater*". *Journal of Contaminant Hydrology*, 82, (3-4), pp. 183-194.