



CALIBRAÇÃO DE SONDA TDR PARA MONITORAMENTO EM TEMPO REAL DA FRAÇÃO DE ETANOL NA ZONA VADOSA

Ana Cláudia Schneider¹; Henry Xavier Corseuil²

RESUMO

Em casos de derramamentos com misturas de gasolina e etanol, a presença de etanol pode influenciar a migração da gasolina na zona vadosa e saturada. Em condições reais, fatores como precipitação e variação do nível do lençol alteram as características do solo e, conseqüentemente, o comportamento do etanol na subsuperfície. Em casos de acidentes, é necessário monitorar o etanol em tempo real para melhor entender as possíveis interferências que o álcool causará à migração dos compostos tóxicos presentes na gasolina. O método TDR é amplamente utilizado para a determinação da umidade volumétrica a partir da constante dielétrica do meio, podendo ser calibrado para diferentes compostos, devido à grande diferença entre a constante dielétrica da água (~80) e etanol (~24). Este trabalho teve como objetivo avaliar a calibração da metodologia TDR para determinação da fração volumétrica de etanol a partir da constante dielétrica do solo. Efetuou-se a calibração com solo de uma área experimental, visando obter condições reais, com diferentes frações de etanol e água, em saturação e capacidade de campo. Os resultados mostraram que a calibração foi bem sucedida e pode ser aplicada em casos reais como metodologia em tempo real para monitorar frações de etanol na zona vadosa.

Palavras-chave: TDR. Etanol. Calibração. Constante dielétrica. Zona vadosa.

INTRODUÇÃO

A utilização de etanol é crescente no mundo todo, por ser uma energia renovável, um bom oxigenante para a gasolina e por reduzir a emissão de gases estufa. O transporte de misturas de gasolina e etanol pode ser efetuado através de dutos de distribuição, caminhões, sendo armazenado em tanques superficiais (como em refinarias) e subterrâneos (como em postos de gasolina), o que gera preocupação em casos de acidentes, em virtude da contaminação da subsuperfície. Devido à utilização de etanol como oxigenante para a gasolina e à grande utilização de etanol combustível, há chance de que ocorra a presença de diferentes proporções de misturas de gasolina e etanol, em casos de acidentes ou vazamentos.

Em casos de acidentes na zona vadosa, a gasolina tende a migrar e se acumular na interface do nível do lençol, devido à sua densidade e baixa solubilidade dos compostos em água (PARKER, 1989; PANTAZIDOU e SITAR, 1993). Os compostos tóxicos presentes na gasolina, conhecidos como BTEX

¹ Engenheira Sanitarista e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, anacs@ens.ufsc.br

² Professor Dr. em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, corseuil@ens.ufsc.br

(benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, m-xileno e p-xileno), irão se solubilizar gradativamente na água subterrânea. Em presença de etanol, este comportamento pode se alterar, pois o etanol é solúvel em gasolina e em água em qualquer proporção, possui densidade menor que a da água e diminui a superfície de tensão, causando depressão da franja capilar (HENRY e SMITH, 2003; MCDOWELL, BUSCHECK e POWERS, 2003; UNGER *et al.*, 2009). Dependendo do volume liberado e umidade do solo, o etanol pode ficar retido na zona vadosa, particionando-se da gasolina e migrando para a água presente nos poros da zona vadosa (MCDOWELL e POWERS, 2003; FREITAS *et al.*, 2011). Se o etanol e gasolina atingirem a zona saturada, o etanol poderá aumentar a concentração dos compostos BTEX na água subterrânea, devido ao efeito cossolvência (HEERMANN e POWERS, 1998; CORSEUIL, KAIPPER e FERNANDES, 2004; STAFFORD *et al.*, 2009), além de dificultar sua atenuação natural, resultando em plumas de BTEX mais longas (CORSEUIL *et al.*, 1998; DEEB *et al.*, 2002; DA SILVA e ALVAREZ, 2004; MACKAY *et al.*, 2006; GOMEZ *et al.*, 2008).

Devido à grande influência do etanol sobre a migração dos compostos BTEX, tanto na zona vadosa quanto na zona saturada, observa-se a necessidade do monitoramento do etanol em condições reais, levando em conta fatores como a precipitação. Como o ambiente natural é um meio dinâmico e altera rapidamente suas condições, é necessário utilizar uma tecnologia em tempo real de monitoramento em casos de acidentes em que haja etanol presente. A metodologia TDR (Time-Domain Reflectometry) é um método indireto amplamente aplicado para a determinação da umidade volumétrica do solo em tempo real (TOPP, DAVIS e ANNAN, 1980; DALTON *et al.*, 1984; TOPP, DAVIS e ANNAN, 2003), a partir da constante dielétrica do meio. A constante dielétrica é uma propriedade dos materiais não condutores (dielétricos) que afeta como uma onda eletromagnética se propaga por um material, em que cada material possui um valor específico. A partir desta propriedade, é possível utilizar o método TDR para identificar a fração de etanol no meio, já que o valor da constante dielétrica do etanol (~24) é muito diferente do valor da constante dielétrica da água (~80). O objetivo deste trabalho é avaliar a calibração das sondas TDR em função do solo de uma área experimental para determinação futura das frações de etanol e possibilitar seu monitoramento na zona vadosa em casos de acidentes.

METODOLOGIA

A determinação da umidade volumétrica do solo com o método TDR se dá a partir da leitura do tempo de trânsito de uma onda eletromagnética, em que um pulso gerado pela sonda é convertido em constante dielétrica do meio e umidade volumétrica do solo (TOPP, DAVIS e ANNAN, 1980; DALTON *et al.*, 1984; TOPP, DAVIS e ANNAN, 2003). As sondas TDR utilizadas no experimento de laboratório e campo são da marca Imko, modelo TRIME-EZ. A determinação das constantes dielétricas foi efetuada com os softwares fornecidos pelo fabricante (*Trime WinCal* e *Trime WinMonitor*).

Efetuuou-se a calibração das sondas em tempo real com solo de uma área experimental em presença de diferentes frações volumétricas de etanol e água. Coletou-se o solo na área experimental da Universidade Federal de Santa Catarina (Fazenda da Ressacada), a 1 m de profundidade, e seco em estufa a 105°C por 24 h, para evitar qualquer interferência da água na determinação da constante dielétrica

das frações de etanol. Utilizou-se colunas de vidro, com 40 cm de altura e 10 cm de diâmetro, com dreno de fundo (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**), preenchidas com o solo preparado, em que foi inserida uma sonda no centro, distante 5 cm da base. A análise granulométrica do solo mostrou que o diâmetro médio (d_{50}) das partículas é 0,18 mm. A partir do triângulo de classificação textural (LEMOS e SANTOS, 1996) e de sua composição média (3% de argila, 3% de silte e 94% de areia), o solo pode ser classificado como arenoso.



Figura 1 - Experimento de laboratório para a determinação da fração volumétrica de etanol com solo da área experimental
Fonte: Próprio autor.

Realizou-se a calibração das sondas TDR em duas etapas: a) com a completa saturação do solo pelo fluido (com o dreno elevado, não permitindo a saída de fluido da coluna), representando as condições encontradas na zona saturada; e b) após a drenagem da coluna por 24 h, representando as condições da zona vadosa. Prepararam-se misturas contendo água e etanol, com diferentes quantidades em volume: água pura (0% de etanol), 10%, 25%, 50%, 75% e 100% de etanol (etanol anidro). Utilizou-se uma coluna de solo para obter a constante dielétrica para cada fração volumétrica de etanol liberada.

Efetou-se a calibração das sondas TDR para leitura da fração de etanol em saturação (simulando as condições obtidas abaixo do nível do lençol) com a liberação de 1 L da mistura água-etanol em pulso, mantendo o dreno da coluna elevado, para garantir a condição de saturação do solo, em que o volume do poro estará preenchido apenas por água e etanol. Obtiveram-se as leituras de constante dielétrica com intervalo de trinta segundos, seguindo continuamente até que os valores se estabilizassem.

Realizou-se a calibração das sondas TDR para obtenção da fração de etanol na zona vadosa dando continuidade ao experimento de coluna para determinação na zona saturada. Para cada coluna preparada, após atingir o valor de saturação de constante dielétrica, baixou-se o dreno para que toda a mistura presente no solo da coluna pudesse sair, restando apenas a fração de etanol que o solo retém naturalmente contra a ação da gravidade, propriedade do solo conhecida como capacidade de campo (VEIHMEYER e HENDRICKSON, 1931). Drenou-se cada coluna por um período de 24 h, tempo no qual o solo adquirisse as condições da zona vadosa, em que o poro estará preenchido por etanol (fração volumétrica de

etanol), água (umidade volumétrica) e ar, mas sem ocorrer grandes perdas por evaporação. As perdas por evaporação foram minimizadas através da cobertura da boca do cilindro com um filme plástico, deixando apenas uma pequena abertura para a entrada de ar próximo ao cabo que conecta a sonda ao computador. As constantes dielétricas utilizadas foram as constantes lidas após o período de 24 h.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Devido à influência do etanol sobre a migração dos compostos BTEX, a determinação da fração de etanol na zona vadosa é fundamental para avaliar o possível impacto destes compostos na subsuperfície. Com os experimentos de laboratório foi possível observar uma correlação entre o valor da constante dielétrica e a fração volumétrica de etanol no solo (Figura 2).

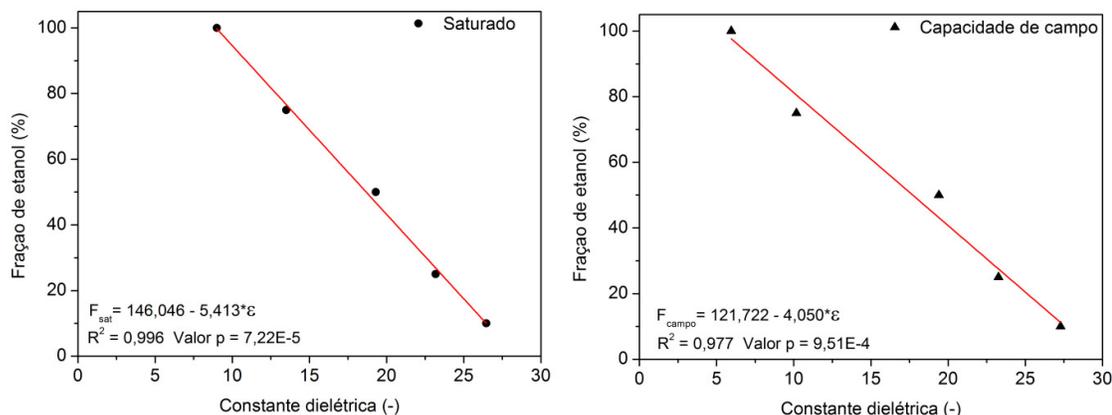


Figura 2 - Regressão linear entre a fração volumétrica de etanol (y) e a constante dielétrica no solo (x) da área experimental, em condições de saturação e capacidade de campo
 Fonte: Próprio autor.

A partir dos dados coletados com o experimento em laboratório, verificou-se o ajuste da reta entre a variável dependente y (fração de etanol) e a variável regressora x (constante dielétrica) a um modelo de regressão linear simples. Analisaram-se os modelos de regressão linear para determinação da fração de etanol, em saturação e capacidade de campo, por meio de análise de variância (Teste de Fischer) com o software *Origin 8.0* (MONTGOMERY e RUNGER, 2010). Os dados adquiridos no experimento de laboratório (Figura 2) fornecem uma equação para determinação da fração de etanol a partir dos dados de constante dielétrica do solo (ϵ). O resultado saturado ($R^2 = 0,996$, $p < 0,05$) indica que o modelo de regressão ($F_{sat} = 146,046 - 5,413 \cdot \epsilon$) pode determinar a fração de etanol quando as sondas de monitoramento estiverem em condições de saturação. O modelo obtido em capacidade de campo ($F_{campo} = 121,722 - 4,050 \cdot \epsilon$) possui resultado satisfatório ($R^2 = 0,977$, $p < 0,05$) para a determinação da fração volumétrica de etanol a partir da constante dielétrica da zona vadosa. Para monitorar as frações de etanol em condições reais, é necessário utilizar ambas as equações do modelo de regressão, dependendo se o etanol está na zona vadosa ou zona saturada.

Em condições reais, o nível do lençol pode variar rapidamente (devido à precipitação, por exemplo) e as sondas de monitoramento que foram instaladas na



zona vadosa podem passar a estar na zona saturada, dependendo do volume de precipitação. Quando a sonda estiver abaixo do nível do lençol, será utilizada a equação do modelo de regressão obtida em condições de saturação. Acima do nível do lençol (zona vadosa) a fração de etanol será determinada somente com a equação obtida em capacidade de campo. Portanto, recomenda-se que, em conjunto com o monitoramento da fração de etanol, se faça o monitoramento do nível do lençol (com piezômetros ou leitura da umidade volumétrica), para que se possa determinar qual equação poderá ser aplicada para obter a fração volumétrica de etanol.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A calibração das sondas TDR permite a determinação em tempo real da fração volumétrica de etanol em campo, com a vantagem de ser uma metodologia em tempo real, não destrutiva e não oferecer riscos radioativos, como outras metodologias de monitoramento. Os modelos de regressão linear se mostraram satisfatórios para o cálculo da fração de etanol a partir da umidade volumétrica. Entretanto, o monitoramento do nível do lençol é uma peça chave para aplicação da metodologia em casos reais.

REFERÊNCIAS

CORSEUIL, H. X. et al. The influence of the gasoline oxygenate ethanol on aerobic and anaerobic BTX biodegradation. **Water Research**, v. 32, n. 7, p. 2065-2072, Jul 1998. ISSN 0043-1354. Disponível em: <<Go to ISI>://000074735800010 >.

CORSEUIL, H. X.; KAIPPER, B. I. A.; FERNANDES, M. Cosolvency effect in subsurface systems contaminated with petroleum hydrocarbons and ethanol. **Water Research**, v. 38, n. 6, p. 1449-1456, Mar 2004. ISSN 0043-1354. Disponível em: <<Go to ISI>://000220462200009 >.

DA SILVA, M. L. B.; ALVAREZ, P. J. J. Enhanced anaerobic biodegradation of benzene-toluene-ethylbenzene-xylene-ethanol mixtures in bioaugmented aquifer columns. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 70, n. 8, p. 4720-4726, Aug 2004. ISSN 0099-2240. Disponível em: <<Go to ISI>://000223290100041 >.

DALTON, F. N. et al. Time-Domain Reflectometry - Simultaneous Measurement of Soil-Water Content and Electrical-Conductivity with a Single Probe. **Science**, v. 224, n. 4652, p. 989-990, 1984. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<Go to ISI>://A1984SS83300032 >.

DEEB, R. A. et al. Impact of ethanol on benzene plume lengths: Microbial and modeling studies. **Journal of Environmental Engineering-Asce**, v. 128, n. 9, p. 868-875, Sep 2002. ISSN 0733-9372. Disponível em: <<Go to ISI>://000177519400015 >.

FREITAS, J. G. et al. Oxygenated gasoline release in the unsaturated zone, Part 2: Downgradient transport of ethanol and hydrocarbons. **J Contam Hydrol**, May 18 2011. ISSN 1873-6009 (Electronic)

0169-7722 (Linking).



GOMEZ, D. E. et al. Modeling benzene plume elongation mechanisms exerted by ethanol using RT3D with a general substrate interaction module. **Water Resour. Res.**, v. 44, n. 5, p. W05405, 2008. ISSN 0043-1397.

HEERMANN, S. E.; POWERS, S. E. Modeling the partitioning of BTEX in water-reformulated gasoline systems containing ethanol. **J Contam Hydrol**, v. 34, n. 4, p. 315-341, Nov 15 1998. ISSN 0169-7722. Disponível em: < <Go to ISI>://000077497600002 >.

HENRY, E. J.; SMITH, J. E. Surfactant-Induced Flow Phenomena in the Vadose Zone: A Review of Data and Numerical Modeling. **Vadose Zone Journal**, v. 2, n. 2, p. 154-167, May 2003. ISSN 1539-1663. Disponível em: < <Go to ISI>://000207557800005 >.

LEMOS, R. C.; SANTOS, R. D. **Manual de descrição e coleta de solo no campo**. 3ª edição. Centro Nacional de Pesquisa de Solos: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1996.

MACKAY, D. M. et al. Impact of ethanol on the natural attenuation of benzene, toluene, and o-xylene in a normally sulfate-reducing aquifer. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 19, p. 6123-6130, Oct 1 2006. ISSN 0013-936X. Disponível em: < <Go to ISI>://000240826000052 >.

MCDOWELL, C. J.; BUSCHECK, T.; POWERS, S. E. Behavior of gasoline pools following a denatured ethanol spill. **Ground Water**, v. 41, n. 6, p. 746-757, Nov-Dec 2003. ISSN 0017-467X. Disponível em: < <Go to ISI>://000186412600009 >.

MCDOWELL, C. J.; POWERS, S. E. Mechanisms affecting the infiltration and distribution of ethanol-blended gasoline in the vadose zone. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 9, p. 1803-1810, May 1 2003. ISSN 0013-936X. Disponível em: < <Go to ISI>://000182635200033 >.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Applied Statistics and Probability for Engineers**. John Wiley & Sons, 2010. ISBN 9780470053041.

PANTAZIDOU, M.; SITAR, N. Emplacement of Nonaqueous Liquids in the Vadose Zone. **Water Resources Research**, v. 29, n. 3, p. 705-722, Mar 1993. ISSN 0043-1397. Disponível em: < <Go to ISI>://A1993KP94300013 >.

PARKER, J. C. Multiphase Flow and Transport in Porous-Media. **Reviews of Geophysics**, v. 27, n. 3, p. 311-328, Aug 1989. ISSN 8755-1209. Disponível em: < <Go to ISI>://A1989CB90200002 >.

STAFFORD, B. P. et al. Pore Water Characteristics Following a Release of Neat Ethanol onto Pre-existing NAPL. **Ground Water Monitoring and Remediation**, v. 29, n. 3, p. 93-104, Sum 2009. ISSN 1069-3629. Disponível em: < <Go to ISI>://000268655500010 >.

TOPP, G. C.; DAVIS, J. L.; ANNAN, A. P. Electromagnetic Determination of Soil-Water Content - Measurements in Coaxial Transmission-Lines. **Water Resources Research**, v. 16, n. 3, p. 574-582, 1980. ISSN 0043-1397. Disponível em: < <Go to ISI>://A1980JY13400015 >.

_____. The Early Development of TDR for Soil Measurements. **Vadose Zone Journal**, v. 2, n. 4, p. 492-499, Nov 2003. ISSN 1539-1663. Disponível em: < <Go to ISI>://000207558000004 >.



UNGER, A. J. A. et al. Simulating the evolution of an ethanol and gasoline source zone within the capillary fringe. **J Contam Hydrol**, v. 105, n. 1-2, p. 1-17, Feb 27 2009. ISSN 0169-7722. Disponível em: <<Go to ISI>://000264302100001 >.

VEIHMEYER, F. J.; HENDRICKSON, A. H. The moisture equivalent as a measure of the field capacity of soil. **Soil Science**, v. 32, p. 12, 1931.