

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

Wagner Cleyton Fonseca

**IMPACTO DE DERRAMAMENTOS DE ETANOL EM ÁGUAS
SUBTERRÂNEAS – EXPERIMENTO DE CAMPO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil

Florianópolis
2015

COLOCAR O ARQUIVO QUE TAMBÉM MANDEI (FICHA
CATALOGRÁFICA)

Este trabalho é dedicado aos meus pais
e ao meu irmão.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado a oportunidade de viver uma vida tranquila, rodeada de boas pessoas, e com saúde para trabalhar e estudar.

Aos meus pais por terem me dado tanto amor, por serem exemplos de integridade e honestidade. Vocês têm toda minha admiração e meu amor.

Ao meu irmão, que me inspirou quando estudava todas as tardes, que me influenciou quando defendeu o seu mestrado, e por ter me dado apoio dizendo: “Se tudo deu certo até aqui, por que agora daria errado?”.

Ao Prof. Henry Xavier Corseuil por ter acreditado que eu conseguiria trabalhar e estudar e, principalmente, pelas conversas objetivas e que muito me enriqueceram como profissional.

À Cristina Cardoso Nunes por ser uma pessoa inspiradora, entusiasmada e sempre disposta a ensinar e aprender. Agradeço todo o seu empenho em corrigir os artigos, a dissertação e iluminar meu caminho com suas ideias. Sem você, este trabalho não se realizaria.

À Marilda e toda equipe do REMA que trabalha na coleta, análise e digitação dos dados. Sem o empenho desta equipe, este trabalho não seria realizado.

À Helen Chiaranda por me fornecer os dados de precipitação e monitoramento do nível d’ água.

Ao Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES) da Petrobras S/A, pelo financiamento da pesquisa.

À minha namorada que soube entender minhas ausências e que tanto me incentivou nos momentos instáveis da caminhada.

À banca de avaliação formada pela Prof. Dra. Juliana Gardenalli de Freitas, Prof. Dr. Paulo Belli Filho e Prof. Dr. Willian Gerson Matias, pelas preciosas contribuições ao trabalho.

A todas as pessoas que desempenham, em algum lugar, seu trabalho de forma honesta e comprometida contribuindo para um mundo mais justo e melhor. Vocês sustentam a esperança no coração de muitos...

*“O Homem é feito de tal forma que quando algo
incendeia sua alma as impossibilidades
desaparecem”*
(Jean de La Fontaine)

RESUMO

O aumento mundial da utilização do etanol como combustível puro ou misturado com a gasolina tem causado preocupações quanto aos possíveis impactos que possam ser causados em casos de derramamentos. Um dos pontos críticos debatidos está associado à infiltração e distribuição do etanol na subsuperfície. Um experimento de campo com a liberação de 200 L de uma mistura contendo 85% (v/v) de etanol e 15% (v/v) de gasolina (E85) na zona não saturada a 1,60 m do nível freático foi realizado em Florianópolis, com o objetivo de investigar a transferência de etanol para a zona saturada em região com elevados índices pluviométricos e significativa variação do nível d' água. Amostras de etanol, brometo (usado como traçador), acetato, metano e potencial de oxirredução (ORP) foram coletadas em diferentes profundidades durante 3 anos. A ocorrência de precipitações intensas e a consequente variação do nível d' água influenciaram diretamente na migração do etanol e brometo da zona vadosa para a zona saturada, acelerando o processo de dissolução destes compostos, ocasionando significativa transferência de massa dissolvida de etanol (51 kg ou 38% da massa liberada) e brometo (1,1 kg ou 82% da massa liberada) para a zona saturada. Entre 455 e 904 dias houve grande produção de metano, com ORP entre -70 mV e -100 mV, confirmando a intensificação da metanogênese neste período. As presenças do etanol e dos subprodutos metabólicos de sua biodegradação, em até 6 m de profundidade e a 18 m da fonte, após 3 anos, demonstraram a migração vertical e horizontal do álcool. Estes resultados indicam que em locais com elevados índices pluviométricos e variações significativas do nível d' água, fração expressiva do etanol tende a migrar para a zona saturada, alterando a composição química do aquífero pela sua biodegradação e gerando condições redutoras na zona saturada. Desta forma, em casos de derramamentos de misturas contendo altos teores de etanol, os impactos causados pela presença do álcool na água subterrânea podem ser diferentes aos observados em regiões de menores índices pluviométricos.

Palavras-chave: Derramamento de Etanol, Água subterrânea, Variação do nível d' água, Infiltração.

ABSTRACT

The increase in the use of ethanol as pure fuel or blended with gasoline has been causing concerns with possible impacts in case of spills. One of the most discussed points is associated with ethanol's infiltration and distribution in the subsurface. A field experiment with the controlled release of 200 L of a mixture containing 85% (v/v) ethanol and 15% (v/v) gasoline (E85) in the unsaturated zone, 1.60 m above water table, was performed in Florianopolis in order to investigate ethanol transfer to the saturated zone, in a region with high rainfall and water table fluctuations. Ethanol, bromide (used as a tracer), acetate, methane and oxidation-reduction potential (ORP) samples were collected in different depths during a period of 3 years. The elevated rainfall and, therefore, the fluctuation of the water table level, directly affected the migration of ethanol and bromide from the vadose zone to the saturated zone, increasing their dissolution and causing significant transfer of the dissolved mass of ethanol (51 kg or 38% mass released) and bromide (1,1 kg or 82% mass released) to the saturated zone. Between 455 and 904 days there was a large generation of methane, with ORP between -70 mV e -100 mV, sustaining the enhancement of methanogenesis in this period. The presence of ethanol and its metabolites byproducts 6 m below ground level and 18 m away from the source, showed that it migrated vertically and horizontally. These results indicate that in regions with elevated rainfalls and significant fluctuation in water table level, expressive fraction of ethanol tends to migrate to the saturated zone, changing the chemistry composition of aquifer because its biodegradation and generating reduction conditions on saturated zone. Thus, in spills containing blends with high ethanol fractions, the impacts caused by ethanol on groundwater may be differ that obtained on regions with lower rainfall.

KEYWORDS: Ethanol Spill, Groundwater, Water Table Fluctuation, Infiltration.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação do perfil do solo em relação à saturação de água (SCHNEIDER, 2012).	7
Figura 2: Infiltração do etanol (verde) e redistribuição da gasolina (vermelho). A linha azul representa o nível d' água, e a linha preta a espessura inicial da franja capilar (Adaptado de MCDOWELL <i>et al.</i> , 2003).	9
Figura 3: Comportamento do etanol após 68 dias da liberação. O fluxo d' água é da esquerda para direita (Adaptado de FREITAS & BARKER, 2011b).	10
Figura 4: Fração de Etanol na liberação de E95 (Fonte: FREITAS & BARKER, 2013a).	11
Figura 5: Seções verticais da simulação 3-D das plumas dissolvidas de etanol aos 100 dias em aquífero homogêneo. Os quadrados representam a área da fonte (Adaptado de MOLSON <i>et al.</i> , 2008).	12
Figura 6: Evolução da pluma na liberação de metanol puro no aquífero. O eixo X represente a distância da fonte em metros. (Adaptado de SMITH, 2002).	14
Figura 7: Etapas da biodegradação anaeróbia do etanol.....	17
Figura 8: Etanol acumulado de 3 (três) colunas experimentais. As simulações de chuva ocorreram aproximadamente em 200, 230 e 375 min (Adaptado de MCDOWELL & POWERS, 2003).	19
Figura 9: Concentração de etanol na saída da coluna (linha contínua) e nível d' água (linha tracejada) no experimento com liberação de etanol puro (a), e no experimento com liberação prévia de E10 (b) - Adaptado de Freitas <i>et al.</i> (2011).	20

Figura 10: Fração volumétrica de etanol no nível 0,6m (a) e 1,5 m (b), e variação do nível d' água ao longo de 30 dias do experimento (SCHNEIDER, 2012).....	22
Figura 11: Localização da área.....	25
Figura 12: Mapa da área experimental em planta (A), e seção vertical A-B e B-C (B). Todas as distâncias estão em m (metros). A liberação ocorreu em uma trincheira no entorno do PF (Poço Fonte).	30
Figura 13: Níveis de influência utilizados no cálculo de massa (Adaptado de FARIAS, 2011).....	33
Figura 14: Precipitação e variação do nível d' água no período do experimento de liberação do E85 (agosto/10 a março/2013). O zero indica a data da liberação do E85, e a linha tracejada no nível d'água, o período onde não houve monitoramento do nível d'água.	35
Figura 15: Concentração de Etanol e Brometo a 2,2 m da fonte (P-10). O zero indica a data da liberação do E85. A linha tracejada do etanol indica o período sem monitoramento.	37
Figura 16: Massa dissolvida total (M_d)/Massa Liberada (M) (%) de etanol e brometo na zona saturada por nível de monitoramento.	38
Figura 17: Distribuição espacial de etanol, brometo, acetato, metano e ORP na água subterrânea. As seções verticais A-B e B-C estão identificadas na Figura 12. O eixo X corresponde à distância do poço monitorado a partir da fonte (m).	42
Figura 18: Distribuição espacial de etanol, brometo, acetato, metano e ORP na água subterrânea. A seção vertical D-E está identificada na Figura 12. O eixo X corresponde à distância do poço monitorado a partir da fonte (m). Não foram analisadas amostras destes poços aos 83 dias.	43

Figura 19: Massa de etanol, brometo, acetato e metano na zona saturada da área experimental. O metano foi analisado somente a partir de 83 dias. A região sombreada representa o período de biodegradação do etanol entre 455 e 904 dias. 46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do etanol e água.....	5
Tabela 2: Propriedades físico-químicas dos BTEX.....	6
Tabela 3: Caracterização da água subterrânea na área experimental antes da liberação de E85.	26
Tabela 4: Massas de contaminantes liberadas na fonte.	27

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
	OBJETIVOS	3
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1	CARACTERIZAÇÃO DOS BIOCOMBUSTÍVEIS	4
2.2	DISTRIBUIÇÃO DO ETANOL NA SUBSUPERFÍCIE.....	6
2.2.1	Ambiente Subterrâneo	6
2.2.1.1	Migração do etanol na zona vadosa	7
2.2.1.2	Migração do Etanol na zona saturada	14
2.3	BIODEGRADAÇÃO DO ETANOL.....	15
2.4	INTERFERÊNCIA DA PRECIPITAÇÃO NA DISTRIBUIÇÃO DO ETANOL	18
3	MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1	IDENTIFICAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	24
3.2	ÁREA EXPERIMENTAL	26
3.2.1	Fonte de Contaminação.....	27
3.2.2.	Amostras de água subterrânea e determinações analíticas	27
3.3	DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL.....	31
3.4	ESTIMATIVA DA MASSA DISSOLVIDA	32
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
4.1.	INFLUÊNCIA DA PRECIPITAÇÃO NA VARIAÇÃO DO NÍVEL D' ÁGUA	34
4.2	INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DO NÍVEL D' ÁGUA NA INFILTRAÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DO ETANOL	35
4.2.1	No entorno da Fonte	35
4.2.2	Na área monitorada	37
4.2.2.1	Transferência de Massa.....	37
4.2.2.2	Distribuição Espacial	39
4.3	BIODEGRADAÇÃO DO ETANOL NA ZONA SATURADA	44
5	CONCLUSÕES.....	49
	RECOMENDAÇÕES	51
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52
	APÊNDICE A – Dados de precipitação e monitoramento do nível d' água	59
	APÊNDICE B – Concentração de etanol e brometo a 2,2 m da fonte (P10)	70
	APÊNDICE C– Massa dissolvida (M_d)/massa liberada (M) de etanol e do traçador (brometo) na zona saturada por nível de monitoramento	72
	APÊNDICE D– Dados de concentração das plumas verticais das seções A-B e B-C de etanol, brometo, acetato, metano e ORP após 83 dias da liberação de E85	74

APÊNDICE E	Dados de concentração das plumas verticais das seções A-B e B-C de etanol, brometo, acetato, metano e ORP após 455 dias da liberação de E85	77
APÊNDICE F	Dados de concentração das plumas verticais das seções A-B e B-C de etanol, brometo, acetato, metano e ORP após 904 dias da liberação de E85	80
APÊNDICE G	Dados de concentração das plumas verticais da seção D-E de etanol, brometo, acetato, metano e ORP após 455 dias da liberação de E85	83
APÊNDICE H	Dados de concentração das plumas verticais da seção D-E de etanol, brometo, acetato, metano e ORP após 904 dias da liberação de E85	85
ANEXO A	Artigo submetido à Revista Brasileira de Recursos Hídricos.....	87

1 INTRODUÇÃO

O etanol tem sido utilizado como combustível em diversos países, principalmente misturado à gasolina, com o intuito de reduzir a emissão dos poluentes gasosos e a dependência do petróleo. Nos Estados Unidos, 95% da gasolina consumida atualmente possui, no mínimo, 10% de etanol, combustível conhecido como E10 (USDE, 2013). Neste país, a mistura E85 (51 a 83% de etanol com gasolina) ainda é incipiente, mas pode ter sua demanda incrementada com as vendas de veículos de combustível duplo ou *flex (flexible-fuel vehicle)*. No Brasil, a gasolina contém 27% de etanol (CIMA, 2015), e o etanol hidratado já é utilizado como combustível no Brasil desde 1978. Com isso, a utilização de gasolina e etanol pela frota brasileira exige o armazenamento simultâneo destes combustíveis em terminais de distribuição e postos, sendo possível a ocorrência de vazamento de grande quantidade de etanol com gasolina. Portanto, são necessários estudos sobre o comportamento de misturas etanol/gasolina para auxiliar os profissionais da área ambiental na investigação de passivos neste tipo de cenário.

O comportamento do etanol em subsuperfície tem sido estudado com liberações controladas em escala laboratorial e experimento de campo. Em escala laboratorial, sem a variação do nível d' água, o etanol permaneceu retido predominantemente na franja capilar, com transporte reduzido para a zona saturada (CÁPIRO *et al.*, 2007; STAFFORD *et al.*, 2009; MCDOWELL & POWERS, 2003; MCDOWELL *et al.*, 2003; YU *et al.*, 2009). No entanto, com a simulação da ocorrência de precipitações em laboratório, McDowell & Powers (2003) constataram que houve migração do etanol para a zona saturada. As condições hidrológicas também foram apontadas por serem responsáveis pela migração do etanol, próximo à fonte, para a zona saturada em escala laboratorial (STAFFORD *et al.*, 2009), sendo que a elevação do nível d' água pode ser atribuída principalmente às precipitações devido ao processo de recarga do aquífero. A ascensão do nível d' água, em escala laboratorial, foi seguida pelo aumento da concentração de etanol na zona saturada indicando que o nível d' água interferiu no aumento da concentração de etanol na zona saturada (FREITAS *et al.*, 2011a). Em contrapartida, em experimento de campo no Canadá, onde ocorreu a liberação de 184 L de E95, o etanol permaneceu predominantemente na franja capilar (FREITAS & BARKER 2013a), e sua migração para a zona saturada foi muito reduzida. O clima daquela área experimental é

temperado, e a variação do nível d' água foi pequena (0,40 m), se desconsiderada a elevação do lençol causada pelo período de degelo. A influência do nível d' água na transferência de etanol para a zona saturada foi observada em laboratório, mas não em experimento de campo.

O etanol interfere diretamente no comportamento dos hidrocarbonetos em subsuperfície, portanto é essencial determinar se ele atinge a zona saturada em caso de vazamentos. Caso o etanol não migre para a água subterrânea, os impactos serão mínimos no transporte e destino dos hidrocarbonetos na zona saturada (FREITAS & BARKER, 2013b). No caso de migração do etanol para a zona saturada, o etanol pode aumentar a solubilidade dos compostos aromáticos BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xilenos), por meio do efeito conhecido como cossolvência (CORSEUIL *et al.*, 2004). Além disso, a biodegradação do etanol é preferencial em relação aos hidrocarbonetos, resultando em plumas mais longas destes compostos na gasolina (CORSEUIL *et al.*, 2011) e, possivelmente, aumentando o risco à saúde humana. Portanto, é imprescindível aprofundar o conhecimento sobre o processo de infiltração de etanol da zona vadosa para a zona saturada, pois sua presença interfere no comportamento de compostos solúveis e tóxicos da gasolina (BTEX), conseqüentemente, exigindo novas estratégias de avaliação de passivos ambientais e remediação das áreas.

Este estudo faz parte de uma parceria entre a Universidade Federal de Santa Catarina e a Petrobras, a qual há mais de 15 anos desenvolve pesquisas sobre o processo de migração e remediação de contaminantes na água subterrânea. Este trabalho tem como foco analisar a migração do etanol da zona vadosa para a zona saturada, enquanto que a dissertação de Schneider (2012) analisou o comportamento do etanol na zona vadosa. Os dados deste trabalho foram obtidos junto ao REMA (Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas), o qual possui um banco de dados com as coletas periódicas desde a liberação de E85 (170 L de etanol e 30 L de gasolina) até 904 dias após a liberação. O projeto terá continuidade com monitoramento dos BTEX na zona saturada, além da modelagem da influência do nível d' água no comportamento do etanol.

OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar os impactos do etanol da mistura E85 (85% de etanol e 15% gasolina) na água subterrânea para condições características de intensidades pluviométricas elevadas que ocorrem no Brasil.

Os objetivos específicos foram:

- a) Analisar a influência da precipitação na transferência de etanol para a zona saturada;
- b) Analisar a geração de subprodutos da biodegradação do etanol na zona saturada em condições metanogênicas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOCOMBUSTÍVEIS

Os biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que podem substituir combustíveis derivados do petróleo em motores a combustão ou serem misturados aos mesmos. Os principais biocombustíveis utilizados no Brasil são o biodiesel e o etanol, sendo este último consumido em diversos países do mundo para o abastecimento da frota de veículos (ANP, 2015).

A utilização de biocombustíveis puros ocorre em alguns países, sendo que o Brasil ocupa posição de destaque por possuir parte da frota de veículos abastecida com etanol puro hidratado (E100). Entretanto, a mistura de etanol à gasolina configura o principal emprego deste biocombustível em diversos países, objetivando gerar menores emissões de hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio e monóxido de carbono na atmosfera. No Brasil, em 2015, a gasolina comum deve obrigatoriamente conter 27% de etanol (CIMA, 2015). Nos Estados Unidos, a mistura E10 (10% de etanol e 90% de gasolina) é a mais utilizada no abastecimento da frota, sendo que em 2011 foi autorizado o uso da mistura E15 (10,5 a 15% de etanol) para veículos fabricados a partir de 2001 (USDE, 2013). Ainda neste país, a utilização do E85 é indicada apenas para veículos bicombustíveis (*flex*), não podendo ser utilizado em toda frota e, mesmo com esta restrição, é uma das misturas mais utilizadas nos Estados Unidos (YACOBUCCI, 2007), juntamente com o E10 e mais recentemente o E15. O etanol também é adicionado à gasolina em outros países, porém em menores teores: 5% de etanol (Colômbia, Índia e Etiópia), 7% (Costa Rica, Panamá), 8% (Peru) e 10% (Jamaica, China, Angola e Moçambique) – LANE, 2014.

A mistura de etanol e gasolina é utilizada como combustível em diversos países, porém suas propriedades físico-químicas são distintas e, por esta razão, seus comportamentos no subsolo são diferentes. As principais diferenças decorrem das estruturas das moléculas do álcool e dos hidrocarbonetos, sendo uma delas a solubilidade em água.

O etanol apresenta pequena cadeia carbônica e uma hidroxila em sua fórmula (-OH), a qual permite a formação de uma ligação intermolecular com a água do tipo ponte de hidrogênio, resultando em elevada solubilidade (Tabela 1). A viscosidade dinâmica do etanol (μ) é maior que a da água, o que indica que sua migração em meio poroso (aquífero) é mais lenta em virtude da maior dificuldade que o etanol possui na passagem pelo meio poroso. A mobilidade (ρ/μ) do etanol

também indica a movimentação mais lenta em relação à água, pois apresenta 53% da mobilidade da água (Tabela 1). Dessa forma, nos casos de vazamentos contendo etanol, espera-se uma menor mobilidade do etanol em subsuperfície.

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do etanol e água.

Propriedade	Unidade	Etanol	Água
Fórmula molecular		CH ₃ CH ₂ OH	H ₂ O
Solubilidade	g/100 g H ₂ O	Infinita	-
Densidade relativa (ρ)	g/cm ³ (a 20° C)	0,791 ^(a)	1,0 g
Viscosidade dinâmica (μ)	cP	1,24 ^(b)	0,81 ^(b)
Mobilidade (ρ/μ)	g/cm ³ .cP	0,65	1,23
Tensão superficial	mN/m (a 25°C)	22 ^(c)	72 ^(c)

Fonte: (a): ANP (2013); (b) Sciortino & Leij (2012); (c) Lide (2005).

A gasolina é uma mistura complexa de alcanos, cicloalcanos, alquenos e compostos aromáticos (POWERS *et al.*, 2001). Dentre os compostos aromáticos, destacam-se o Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos (BTEX) por serem os compostos mais solúveis da gasolina e tóxicos. Estes compostos podem causar danos ao sistema nervoso, com destaque para o benzeno, cuja exposição pode resultar em leucemia (LOVANH *et al.*, 2002). Mesmo sendo os compostos BTEX os mais solúveis da gasolina, a solubilidade dos BTEX é baixa em água se comparada ao etanol. Dentre os BTEX, o composto mais solúvel é o benzeno, sendo que estes valores de solubilidade podem ser aumentados pelo efeito cossolvência exercido pelo etanol (CORSEUIL *et al.*, 2004).

Todos os BTEX apresentam no mínimo o dobro da mobilidade do etanol na zona vadosa (Tabela 2), entretanto o etanol pode se movimentar mais rapidamente em direção à zona saturada por não sofrer sorção (ZHANG *et al.*, 2006), enquanto os BTEX podem ficar sorvidos no solo.

Tabela 2: Propriedades físico-químicas dos BTEX.

	Unidade	Benzeno	Tolueno	Etil-benzeno	Xilenos
Fórmula Molecular		C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀
Solubilidade em água ⁽¹⁾	mg/L	1.780	534,8	161	m-xileno: 146 o-xileno: 175 p-Xileno 156
Densidade relativa (ρ) ⁽¹⁾	g/cm ³ (a 20° C)	0,876	0,867	0,867	m-xileno: 0,884 o-xileno: 0,880 p-Xileno 0,861
Viscosidade dinâmica (μ) ⁽²⁾	cP	0,604	0,560	0,631	m-xileno: 0,760 o-xileno: 0,581 p-Xileno 0,603
Mobilidade (ρ/μ)	g/cm ³ .cP	1,45	1,55	1,37	m-xileno: 1,16 o-xileno: 1,51 p-Xileno: 1,43
Tensão Superficial ⁽²⁾	mN/m (a 25°C)	28,22	27,93	28,75	m-xileno: 28,47 o-xileno: 29,76 p-Xileno: 28,01

Fonte: (1) NSTC (1997); (2) LIDE (2005).

2.2 DISTRIBUIÇÃO DO ETANOL NA SUBSUPERFÍCIE

2.2.1 Ambiente Subterrâneo

O ambiente subterrâneo pode ser compreendido em função da quantidade de água presente nos poros do solo. Neste contexto, pode-se dividir o subsolo em zona vadosa e zona saturada.

A zona vadosa é a região do subsolo situada entre a superfície e o nível d' água, compreendendo a zona não saturada e a franja capilar. Trata-se de uma região multifásica, onde há partículas sólidas (solo), fase gasosa presente nos poros e água residual. A zona não saturada é aquela que apresenta menor saturação de água nos poros dentre as três regiões (zona não saturada, franja capilar e zona saturada), e se estende do nível do solo até o nível superior da franja capilar (Figura 1). O nível superior da franja capilar pode ser considerado como aquele onde a saturação de água atinge 95% (FREITAS & BARKER, 2011a), e o nível inferior é o nível d' água, onde começa a zona saturada.

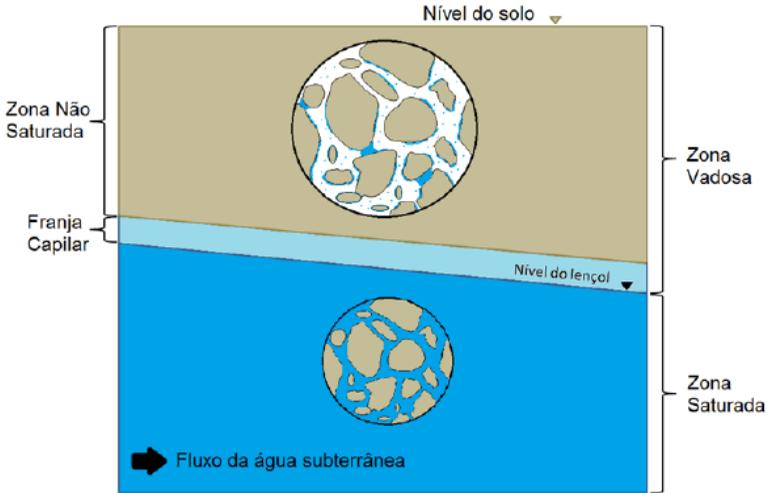


Figura 1: Representação do perfil do solo em relação à saturação de água (SCHNEIDER, 2012).

2.2.1.1 Migração do etanol na zona vadosa

O comportamento do etanol na zona não saturada e na franja capilar foi avaliado por McDowell & Powers (2003) em um tanque de metal e em colunas preenchidas com areia quartzosa com a liberação que variou entre 400 e 600 ml de E10 (10% de etanol e 90% de gasolina). Nos experimentos conduzidos no tanque de metal, o etanol migrou rapidamente para a água contida nos poros da zona não saturada. As elevadas concentrações de etanol reduziram a tensão interfacial da gasolina, permitindo a redistribuição e a drenagem da gasolina que se acumulou como fase não aquosa (LNAPL) na franja capilar. Nos experimentos conduzidos nas colunas preenchidas com areia quartzosa, o etanol também migrou quase que imediatamente para a água residual dos poros da zona não saturada, enquanto a gasolina avançava na coluna. Os autores concluíram que a chegada do etanol na zona saturada depende da distância da fonte à franja capilar. Quanto maior esta distância, mais etanol ficará retido na zona vadosa, impedindo sua chegada até a zona saturada.

A migração do etanol (E95 – 95% etanol e 5% de gasolina) em escala piloto com um meio poroso previamente contaminado por gasolina foi analisado por McDowell *et al.* (2003) sem a variação do nível d' água. O etanol migrou através da zona não saturada e reduziu a tensão superficial da gasolina, o que permitiu que a gasolina entrasse em poros menores, resultando em maior transporte de hidrocarbonetos da zona não saturada para a franja capilar. O etanol alcançou a franja capilar e ficou nela retido (Figura 2), se espalhando lateralmente devido sua baixa densidade em relação à água.

O comportamento do etanol continuou a ser estudado em escala piloto por outros autores, mas ainda sem simulação de precipitações ou variação do nível d' água. Cápiro *et al.* (2007) liberaram 76 L de E95 no nível d' água em um tanque de 8.150 L com fluxo contínuo e preenchido com areia. Mesmo com a liberação no nível d' água, o etanol migrou para cima e ficou confinado na franja capilar, onde se espalhou lateralmente. Estes resultados foram semelhantes aos encontrados por McDowell *et al.* (2003), e em ambos não houve variação do nível d' água ou simulação de precipitações.

Yu *et al.* (2009) realizaram dois experimentos de laboratório com liberação de etanol puro sobre colunas previamente contaminadas com gasolina: um com a zona saturada estática (sem fluxo), e o segundo com fluxo d' água. Em ambos, o etanol permaneceu na franja capilar e provocou um maior colapso da franja capilar em relação ao causado previamente pela gasolina, permitindo que a fase não aquosa de hidrocarbonetos imergisse através da franja capilar e quase alcançasse o nível d' água.

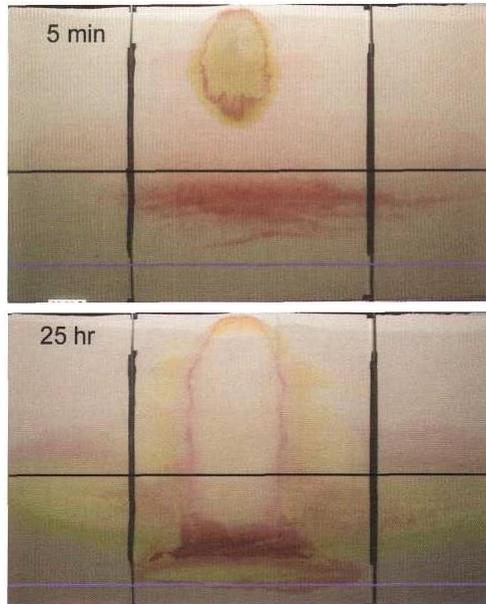


Figura 2: Infiltração do etanol (verde) e redistribuição da gasolina (vermelho). A linha azul representa o nível d' água, e a linha preta a espessura inicial da franja capilar (Adaptado de MCDOWELL *et al.*, 2003).

Em experimento de campo com a liberação de 200 L de E10 (10% de etanol, 4,5% de MTBE) na zona não saturada, na cidade de Borden no Canadá, o etanol permaneceu na zona não saturada próximo à fonte, e a influência da variação do nível d' água (0,50 m) foi mínima na distribuição do etanol (FREITAS & BARKER, 2011a). Na mesma área experimental, após um ano da liberação de E10, houve a liberação de 184 L de E95 (95% de etanol e 5% de compostos que simulam a gasolina), o etanol ficou retido na franja capilar, e seu transporte se deu exclusivamente nesta região após 68 dias da liberação (Figura 3), conforme verificado por Freitas & Barker (2011b). Dando prosseguimento ao monitoramento na mesma área experimental, o etanol permaneceu na franja capilar e zona não saturada por mais de 200 dias (Figura 4), mesmo com a variação do nível d' água de até 0,8 m (FREITAS & BARKER, 2013a). Como a maior parte do etanol não migrou para a zona saturada, o transporte do etanol foi reduzido, e

apenas 3,2% da massa de etanol liberada foi detectada na água subterrânea a 2,3m a jusante (FREITAS & BARKER, 2013b).

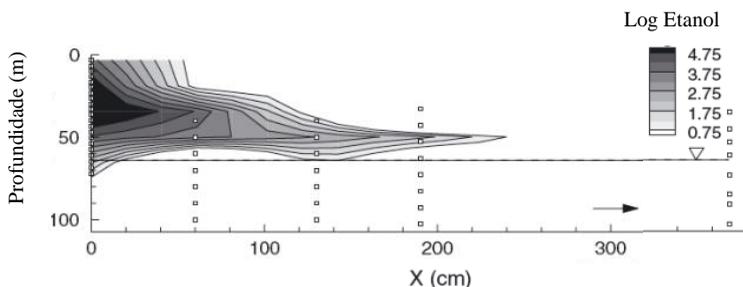


Figura 3: Comportamento do etanol após 68 dias da liberação. O fluxo d' água é da esquerda para direita (Adaptado de FREITAS & BARKER, 2011b).

Os autores observaram que o etanol permaneceu na zona não saturada/franja capilar, enquanto os compostos da gasolina ficaram logo abaixo do etanol. Como houve a separação do álcool e dos compostos da gasolina, os efeitos do etanol no transporte dos hidrocarbonetos foram mínimos (FREITAS & BARKER, 2013b).

Em três áreas contaminadas com E95 situadas em Balaton, Cambria e South Hutchison nos Estados Unidos, centenas de amostras de poços de monitoramento indicaram que o etanol permaneceu na franja capilar e não foi transferido da zona vadosa para a zona saturada (SPALDING, *et al.*, 2011). Nestes três locais a variação máxima do nível d' água foi de 0,45 m e as precipitações médias anuais são baixas (< 900 mm/ano) se comparadas aos locais com climas subtropicais e tropicais.

A permanência do etanol na franja capilar tem sido atribuída a alterações na densidade e viscosidade dinâmica da água em subsuperfície. A mistura de etanol à água subterrânea resulta em soluções com densidade menores que a da água (OLIVEIRA, 1997), fazendo com que a força do empuxo mantenha a mistura água/etanol na franja capilar (CÁPIRO *et al.*, 2007; STAFFORD *et al.*, 2009; YU *et al.*, 2009; FREITAS & BARKER, 2013a e 2013b) em condições sem variações significativas do nível d' água. Para avaliar o efeito da força do empuxo, Molson *et al.* (2008) realizaram simulações numéricas na zona saturada com o modelo BIONAPL a partir de dados obtidos de três liberações de combustíveis em experimento de campo no aquífero Borden (Canadá): Gasolina pura (E0), Gasolina com 10% de etanol

(E10), e uma mistura com 95% de etanol e 5% de gasolina (E95). As plumas verticais das simulações indicaram que os efeitos do empuxo foram mais significantes para a gasolina com maior teor de etanol (E95), resultando em um movimento ascensional da pluma de etanol em direção à franja capilar (Figura 5).

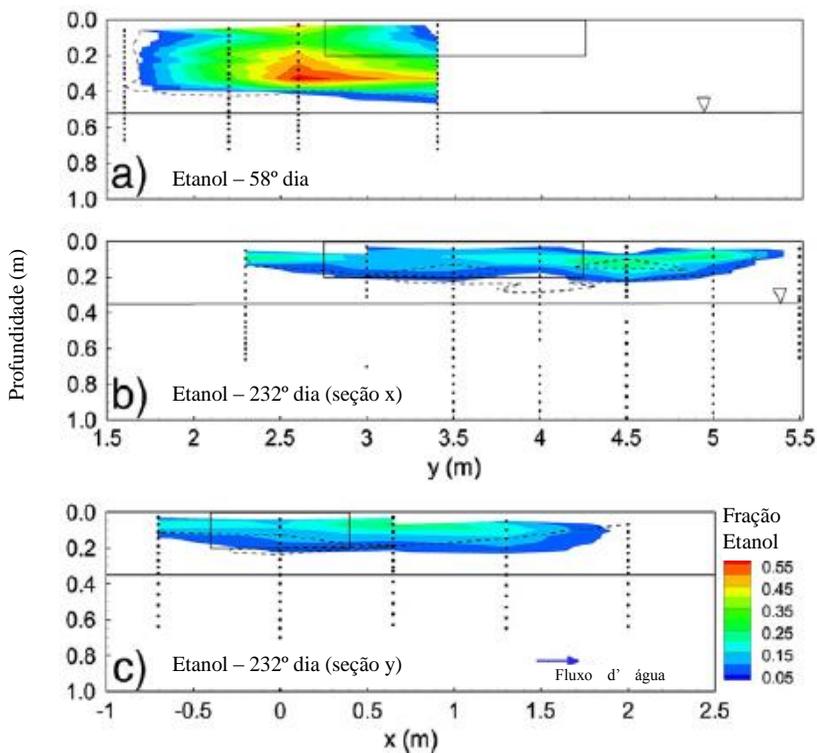


Figura 4: Fração de Etanol na liberação de E95 (Fonte: FREITAS & BARKER, 2013a).

Na liberação do E10 no Canadá em experimento de campo, o etanol não chegou à franja capilar devido a alterações na densidade e na viscosidade (FREITAS & BARKER, 2011a). Segundo estes autores, soluções contendo teores de 30 a 60% de etanol implicam em mudanças na densidade e viscosidade da mistura que podem causar um decréscimo de até 65% na condutividade hidráulica. Estes resultados reforçam a

hipótese que a mudança na densidade da água subterrânea causada pela presença do etanol é um dos motivos para a permanência do álcool na franja capilar e níveis superficiais do lençol freático.

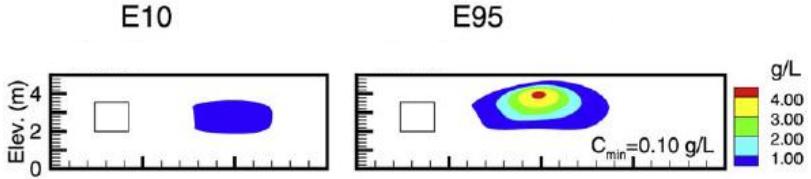


Figura 5: Seções verticais da simulação 3-D das plumas dissolvidas de etanol aos 100 dias em aquífero homogêneo. Os quadrados representam a área da fonte (Adaptado de MOLSON *et al.*, 2008).

A influência da densidade (ρ), tensão superficial e viscosidade (μ) na condutividade hidráulica da zona vadosa foram avaliadas por Sciortino & Leij (2012) que, baseados no modelo de Mualem (1986) – (Eq. 1), realizaram simulações numéricas com soluções de 10, 50 e 100% de etanol. Os autores verificaram que durante a infiltração na zona vadosa, a variação da mobilidade (ρ/μ), razão entre densidade e viscosidade cinemática, foi o fator que teve maior influência na migração da mistura etanol/água para a zona vadosa. Com a ocorrência de precipitações, a tensão superficial foi a propriedade que teve maior impacto na condutividade hidráulica na parte superior do solo (próxima à superfície) durante o transporte da mistura água/etanol. Nas camadas mais profundas do solo, a variação da mobilidade (ρ/μ) foi o fator que mais afetou o transporte de etanol, especialmente para as soluções contendo entre 50 e 100% de etanol. Portanto, na migração de misturas contendo altas frações de etanol, a viscosidade e a tensão superficial são as variáveis mais influentes no transporte através da zona vadosa.

$$K(\theta) = K_s \theta^{0.5} \left[1 - \left(1 - \theta^{\frac{1}{m}} \right)^n \right]^2 \quad (1)$$

Onde:

$K(\theta)$ = Condutividade hidráulica da zona não saturada (L/T);

K_s = Condutividade hidráulica da zona saturada (L/T);

m e n = constantes de ajuste para descrever a função de retenção, dada por: $(m = 1 - \frac{1}{n})$;

$$\theta = \text{saturação efetiva} = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} = (1 + |\alpha h|^n)^{-m} ;$$

θ = conteúdo de água;

θ_r = conteúdo de água residual;

θ_s = conteúdo de água saturada;

α = parâmetro de ajuste que é inversamente relativo ao valor de entrada de ar (h) de um solo;

n = constante de ajuste para descrever a função de retenção;

Quanto maior a mobilidade do líquido, maior será sua facilidade de migrar no meio. O etanol possui mobilidade 53 % inferior que a da água limpa, portanto quanto maior a quantidade de etanol na mistura água/etanol, menor será sua movimentação no meio poroso.

A presença do etanol na água subterrânea diminui a intensidade das pontes de hidrogênio entre as moléculas de água, resultando na redução da tensão superficial e interfacial da franja (MCDOWELL *et al.*, 2003). A tensão superficial do etanol é 22 mN/m e a da água limpa, 72 mN/m (LIDE, 2005), sendo que num sistema água-etanol (80% de etanol em massa) a tensão superficial resultante é em torno de 25 mN/m (VÁZQUEZ *et al.*, 1995).

O regime pluviométrico e variação do nível d' água podem alterar os valores de viscosidade e a tensão superficial da mistura água/etanol em subsuperfície. Isto decorre da entrada de água limpa no sistema, o que pode diminuir a viscosidade e aumentar a tensão superficial. Estas alterações podem resultar em um comportamento diferente do etanol em relação aos experimentos já realizados.

Até o momento os experimentos de laboratório foram realizados sem a variação do nível d' água ou pequenas simulações de precipitações. Seguindo esta mesma linha, os experimentos de campo conduzidos no Canadá (FREITAS & BARKER, 2011a; FREITAS & BARKER, 2013a e 2013b) e os vazamentos em escala real analisados por Spalding *et al.* (2011) ocorreram em locais com índices pluviométricos baixos (até 900 mm/ano) e variação do nível d' água de até 0,50 m. Assim, é necessário analisar o comportamento do etanol em locais com regime pluviométrico e variação do nível d' água maiores daqueles já reportados.

2.2.1.2 Migração do Etanol na zona saturada

Em escala laboratorial, os experimentos demonstram que a migração do etanol para a zona saturada foi limitada, e o álcool permaneceu predominantemente na franja capilar. Este mesmo comportamento também foi observado quando o etanol foi liberado no nível d' água, sem variações do lençol (CÁPIRO *et al.*, 2007). Quando houve variação do nível d' água, o etanol migrou para a zona saturada (FREITAS *et al.*, 2011), como será discutido no item 2.4.3. A simulação da liberação de 9.500 L de metanol a 0,8 m abaixo do nível d' água indicou a formação de plumas deste álcool na zona saturada, as quais se estenderam até 80 m a partir da fonte após 5 anos da liberação (SMITH, 2002), conforme consta na Figura 6.

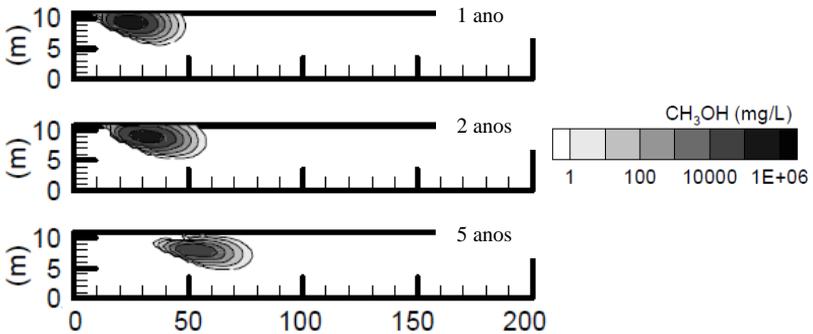


Figura 6: Evolução da pluma na liberação de metanol puro no aquífero. O eixo X representa a distância da fonte em metros. (Adaptado de SMITH, 2002).

2.3 BIODEGRADAÇÃO DO ETANOL

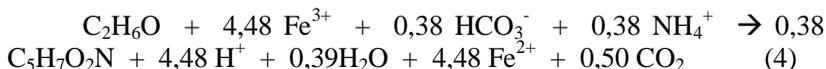
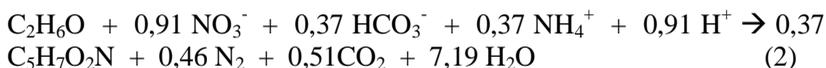
A biodegradação é o principal mecanismo de redução de massa de contaminantes promovido pela ação de microrganismos presentes no solo e na água subterrânea por meio de reações de oxirredução (WIEDEMEIER *et al.*, 1999).

Os compostos de petróleo e o etanol sofrem a oxidação, e o oxigênio dissolvido, nitrato, Ferro (III), sulfato e dióxido de carbono são os receptores de elétrons mais comuns (WIEDEMEIER *et al.*, 1999). O consumo dos receptores de elétrons segue a sequência termodinâmica, ou seja, as reações dos receptores que liberam maior quantidade de energia livre de Gibbs ocorrem primeiro, conforme a sequência termodinâmica (CHRISTENSEN, 2000): O_2 (-125 kJ/eq), NO_3^- (-119 kJ/eq), Fe(III) (-42 kJ/eq), SO_4^{2-} (-25 kJ/eq) e CO_2 (-23 kJ/eq). O potencial de oxirredução (ORP) é um indicador das condições de biodegradação estabelecidas no aquífero, sendo que valores positivos indicam predominância de processos oxidativos com consumo de O_2 (meio aeróbio), e valores negativos indicam condições redutoras onde os receptores de elétrons podem ser o NO_3^- , Fe(III), SO_4^{2-} e CO_2 (meio anaeróbio). A faixa de ORP na qual ocorre a metanogênese é inferior a -240 mV (STUM & MORGAN, 1981) para pH igual a 7. Christensen *et al.* (2000) observaram, em zonas contaminadas, três zonas de oxidação-redução: zona aeróbia (+200 a +370 mV), zonas levemente redutoras (-20 a +90 mV), e zonas extremamente redutoras abrangendo sulfato-redução, ferroredução e metanogênese (-70 a -120 mV). Por outro lado, Da Silva *et al.* (2005) descreveram valores de ORP menores que -100 mV para pH igual a 6,9 condições fortemente redutoras em estudo realizado em colunas contendo misturas etanol/gasolina.

Em condições aeróbias ou anaeróbias, o etanol é preferencialmente biodegradado do que os BTEX (CORSEUIL *et al.*, 1998). Isto implica em alterações nas condições hidrogeoquímicas do aquífero, principalmente com relação à quase exaustão do oxigênio dissolvido. No caso de gasolina misturada ao etanol, as altas concentrações de etanol no aquífero demandam quantidade de oxigênio dissolvido superior à capacidade de reposição do aquífero, resultando em uma condição anaeróbia (CORSEUIL *et al.*, 2011). Mesmo em condições anaeróbias o etanol ainda é preferencialmente biodegradado, sugerindo que sua presença no meio subterrâneo influencia

negativamente a biodegradação dos compostos BTEX (CORSEUIL *et al.*, 1998).

A biodegradação anaeróbia ocorre de acordo com as reações químicas termodinamicamente mais favoráveis, seguindo a ordem de utilização dos receptores de elétrons: $\text{NO}_3^- > \text{Fe (III)} > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_2$ (WIEDEMEIER *et al.*, 1999). A análise da ocorrência da biodegradação via anaeróbia pode ser realizada com base no consumo dos receptores de elétrons ou na geração de subprodutos. A diminuição na concentração de nitrato e sulfato indicam a ocorrência da nitratorredução (Eq. 2) e sulfato-redução (Eq. 3), respectivamente. Por outro lado, a ocorrência da ferroredução é evidenciada pelo aumento da concentração de Fe (II) na água subterrânea (CHAPELLE, 1999), conforme a Eq. 4 indicada por Fernandes (2002). Por último, quando o gás carbônico é utilizado como receptor de elétrons tem-se uma condição metanogênica, cuja ocorrência é monitorada pela produção de gás metano.



A metanogênese do etanol inicia-se com a hidrólise do álcool na qual o etanol é convertido a acetato e H_2 (Eq. 5), e posteriormente estes produtos são utilizados tanto na homoacetogênese oxidativa (Eq. 6 - HATTORI *et al.*, 2008), gerando subprodutos como H_2 e ácido carbônico (H_2CO_3), como na homoacetogênese redutiva (Eq. 7 - HATTORI *et al.*, 2008), com produção de acetato. As etapas de conversão de etanol a metano são demonstradas na Figura 7.



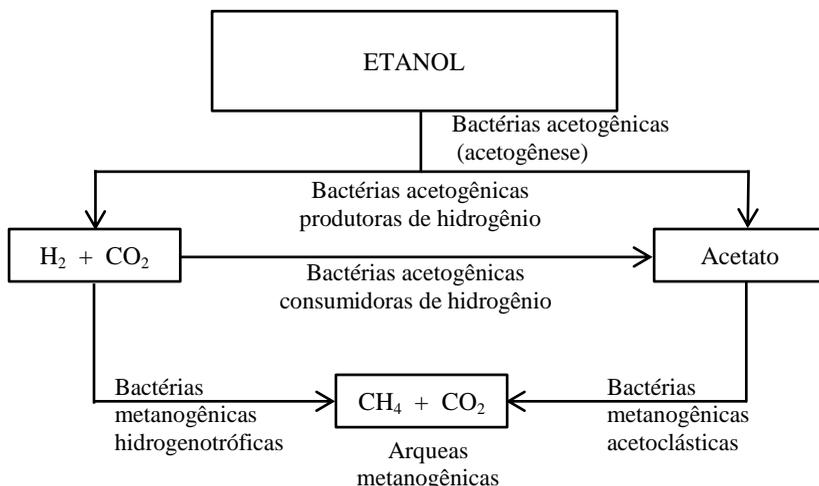


Figura 7: Etapas da biodegradação anaeróbica do etanol.

Os subprodutos (H_2 e Acetato) gerados nas etapas anteriores são convertidos por bactérias metanogênicas hidrogenotróficas (Eq. 8) e acetoclásticas (Eq. 9), respectivamente, a CH_4 , representada pelas equações propostas por Hattori *et al.* (2008) e Lee & Zinder (1988). Caso não ocorra a conversão dos subprodutos a metano, pode haver o acúmulo de acetato e hidrogênio na fase líquida, que por sua vez, pode desencadear limitações termodinâmicas (AQUINO & CHERNICHARO, 2005), prejudicando a etapa metanogênica. Em colunas experimentais com a liberação de 10 mg/L de BTEX e 2 g/L de etanol, o acetato foi o ácido volátil mais produzido na biodegradação anaeróbica do etanol (58%) e seu acúmulo próximo à zona da fonte resultou no decréscimo do pH (SILVA *et al.*, 2013). O acúmulo do acetato devido à biodegradação do etanol pode impedir a continuidade da metanogênese, prejudicando a biodegradação de outros compostos como o benzeno, por exemplo (CORSEUIL *et al.*, 2011).



A equação global da conversão de etanol a metano pode ser obtida pela soma das equações de conversão de etanol a acetato (Eq. 5), com a equação de conversão destes subprodutos tanto pela via hidrogenotrófica (Eq. 8) como pela via acetoclástica (Eq. 9). Multiplicando a Eq. 5 e a Eq. 9 por 2 e somando à Eq. 8, obtêm-se a Eq. 10 utilizada por Freitas *et al.* (2011b) para estimar a conversão de etanol a metano:



Como o acetato e metano são subprodutos da biodegradação do etanol, estes compostos podem ser utilizados como indicadores da presença do álcool na água subterrânea, principalmente em vazamentos que envolvam grande quantidade de etanol.

2.4 INTERFERÊNCIA DA PRECIPITAÇÃO NA DISTRIBUIÇÃO DO ETANOL

O etanol é altamente solúvel em água e não sofre sorção (ZHANG *et al.*, 2006), por isso é de se esperar que haja seu transporte para a zona saturada com entrada de água limpa oriunda da precipitação. McDowell & Powers (2003) simularam a ocorrência de chuvas sobre uma coluna de 2.750 cm³ onde foram injetados 400 e 600 ml de etanol. Após as precipitações simuladas, quase 50% do etanol injetado migrou para a zona saturada (Figura 8). Assim, os autores concluíram que eventos sucessivos de precipitações são necessários para remover o etanol retido na coluna. Estes resultados sugerem que o regime pluviométrico da região onde ocorre o vazamento pode interferir na migração do etanol para a zona saturada. Analisando as simulações da migração de três misturas de etanol na zona vadosa (E10, E50 e E100), Sciortino & Leij (2012) verificaram que após a simulação de precipitação, a água residual e a água da chuva diminuíram a concentração de etanol, aumentaram a tensão superficial da mistura E10, permitindo um avanço mais rápido desta mistura na zona vadosa. Este impacto da tensão superficial na condutividade hidráulica ocorre nas porções superiores do solo, enquanto nas porções inferiores o efeito da viscosidade foi mais relevante na condutividade hidráulica (SCIORTINO & LEIJ, 2012).

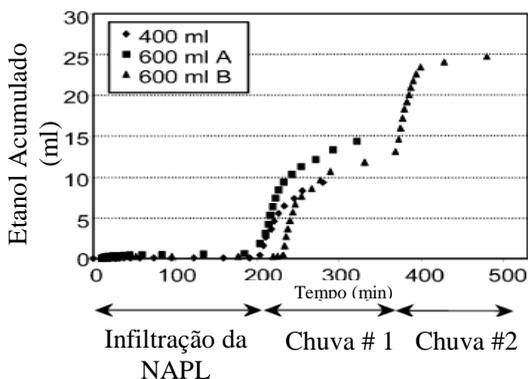


Figura 8: Etanol acumulado de 3 (três) colunas experimentais. As simulações de chuva ocorreram aproximadamente em 200, 230 e 375 min (Adaptado de MCDOWELL & POWERS, 2003).

Em escala laboratorial, foi analisada a influência do nível d' água na transferência do etanol para a zona saturada com liberações de etanol puro e E10. Freitas *et al.* (2011) liberaram inicialmente 200 mL de etanol em um recipiente de 0,65 m x 1,18 m x 2,5 m na zona não saturada e provocaram a ascensão e rebaixamento do nível d' água. O etanol permaneceu inicialmente na zona não saturada, mas após a elevação do nível d' água o etanol chegou à franja capilar. As três elevações do nível d' água resultaram em aumento das concentrações de etanol na zona saturada (Figura 9), quanto maior foi a elevação, maior a concentração de etanol detectada. Em outra coluna, 275 ml de E10 foram liberados seguidos de 200 ml de etanol, e o aumento do nível d' água também implicou no aumento da concentração de etanol na zona saturada. Entretanto, os resultados obtidos em laboratório não se replicaram no experimento de campo. Na liberação de 200 L de E10 em experimento de campo, onde a variação do nível d' água máxima foi de 0,50 m, Freitas *et al.* (2011) verificaram que apenas 6% da massa de etanol liberada foi detectada 2m a jusante da fonte, após 188 dias da liberação.

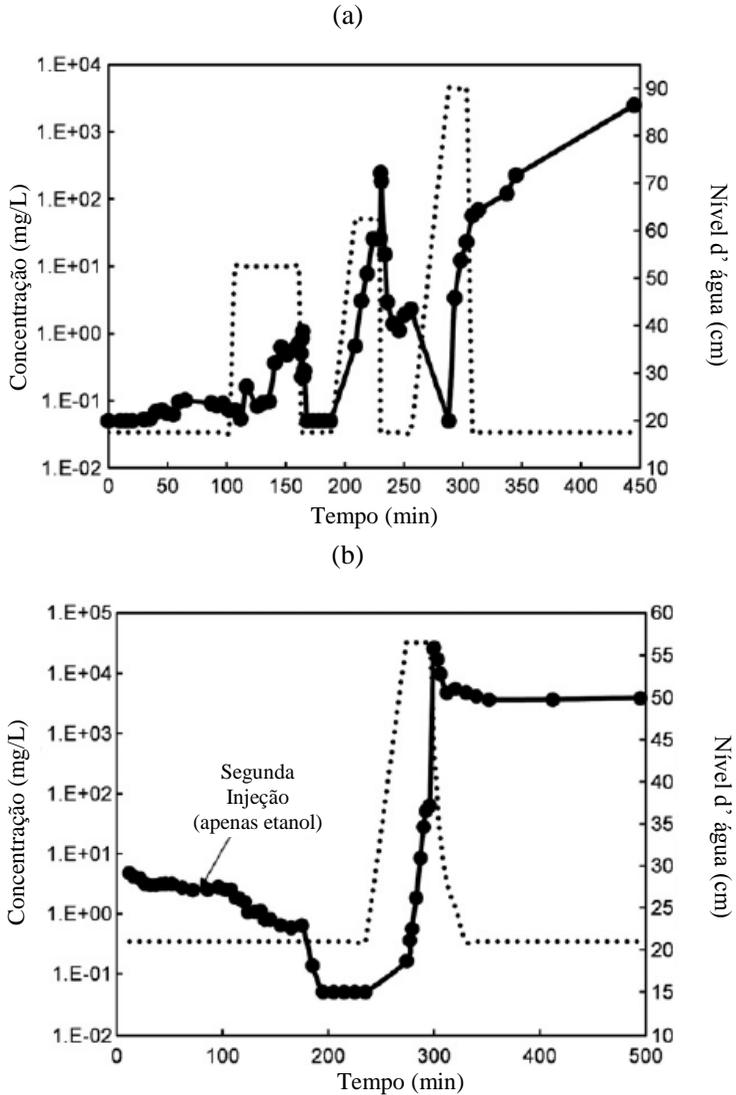


Figura 9: Concentração de etanol na saída da coluna (linha contínua) e nível d' água (linha tracejada) no experimento com liberação de etanol puro (a), e no experimento com liberação prévia de E10 (b) - Adaptado de Freitas *et al.* (2011).

Tanto a ocorrência de sucessivas precipitações (MCDOWELL *et al.*, 2003), como a elevação do nível d' água (FREITAS *et al.*, 2011) aparentemente influenciaram no transporte do etanol para a zona saturada em laboratório. Sendo assim, em locais com elevados índices pluviométricos e variação do nível d' água significativa, é possível que o etanol migre para a zona saturada em experimento de campo.

Em experimento de campo, a migração do etanol na zona vadosa foi abordada por Schneider (2012) com a liberação de 200 L de E85 na zona não saturada, na cidade de Florianópolis/SC, na mesma área analisada pelo presente trabalho. Schneider (2012) monitorou em tempo real com uma sonda TDR (*Time Domain Reflectometry* – Reflectometria no Domínio do Tempo) as frações volumétricas de etanol no solo a 0,6, 0,9, 1,2 e 1,5 m de profundidade. Enquanto não houve variação do nível d' água (12 dias), o etanol permaneceu na zona vadosa, e as frações de etanol nos níveis superiores de monitoramento chegaram a 90%. Após a ocorrência de chuvas com 107 mm distribuídos em uma semana, houve elevação do nível d' água em 0,8 m e as frações de etanol reduziram significativamente na franja capilar (Figura 10), indicando a possibilidade do etanol ter migrado para a zona saturada, ou a ocorrência de diluição do etanol nos níveis monitorados. No nível de monitoramento 0,6 m (Figura 10a), após 30 dias, a fração de 50% de etanol ainda permanecia na franja capilar, indicando que são necessárias sucessivas variações do nível d' água ou recarga direta para completa remoção do etanol da zona vadosa (SCHNEIDER, 2012). A região do nível 1,5 m passou a ser zona saturada com a elevação do nível d' água, e por esta razão houve maior dissolução do etanol antes contido na franja capilar (Figura 10b). Dessa forma, verifica-se que a diminuição do etanol na zona vadosa esteve intimamente ligada à variação do nível d' água, o que pode ser um indício da migração do etanol para a zona saturada e/ou biodegradação do álcool.

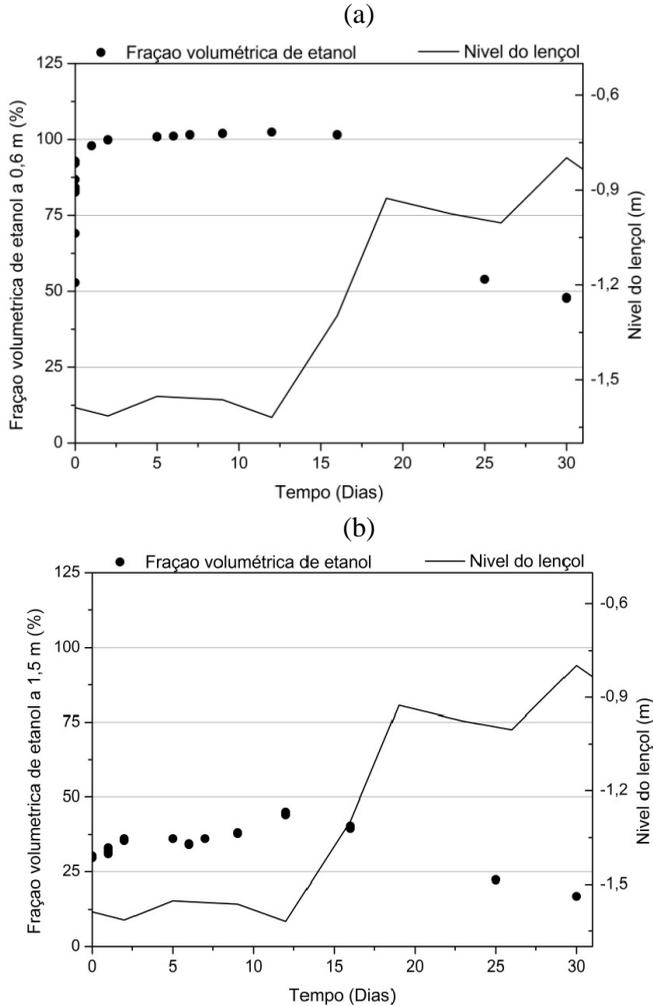


Figura 10: Fração volumétrica de etanol no nível 0,6m (a) e 1,5 m (b), e variação do nível d' água ao longo de 30 dias do experimento (SCHNEIDER, 2012).

Segundo a literatura pesquisada, os estudos de campo realizados em locais com pouca pluviosidade (<900 mm) e baixa variação do nível d' água tiveram resultados semelhantes àqueles desenvolvidos em escala de laboratório: a maior parte do etanol permaneceu na franja capilar. Entretanto, analisando os resultados da liberação de E85 em Florianópolis, onde a precipitação anual média é 1.600 mm e a variação

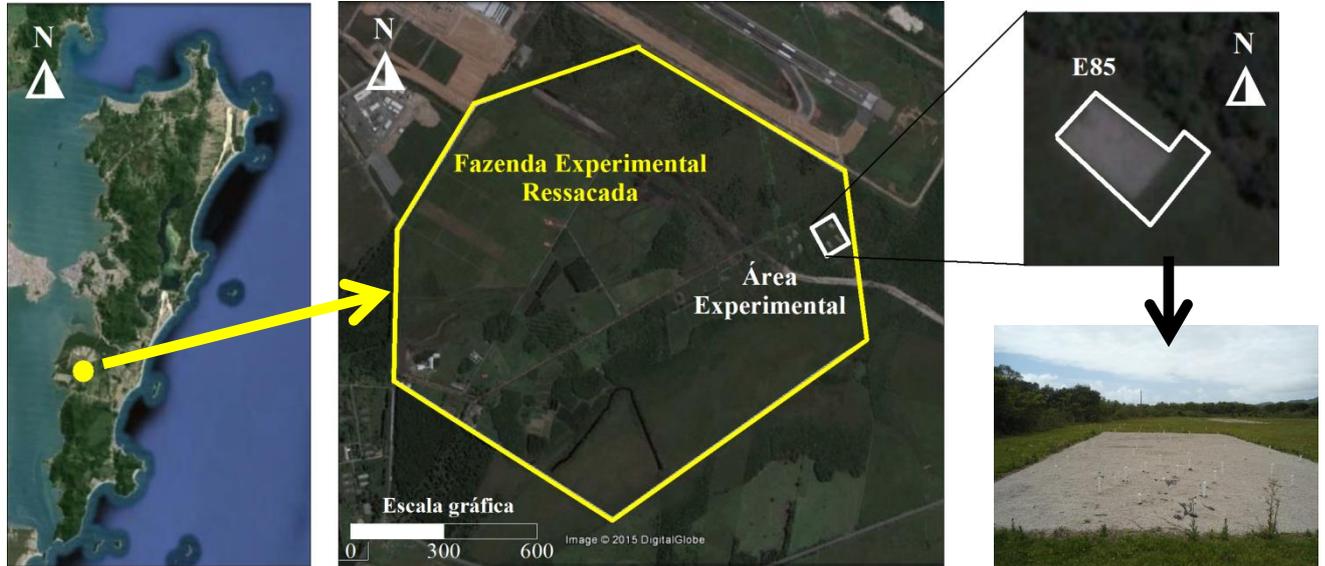
do nível d' água superou 0,8 m, verifica-se que há possibilidade do etanol ter migrado para zona saturada, dissolvendo-se na água subterrânea.

Destaca-se que no Brasil, com a exclusão da região do semi-árido (Nordeste), o índice pluviométrico é superior a 1.400 mm/ano (REBOITA *et al.*, 2010), fato este que justifica a importância do estudo do comportamento do etanol em ambientes com alta pluviosidade.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 IDENTIFICAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

O experimento foi realizado na Fazenda Experimental da Ressacada (Figura 11), pertencente à Universidade Federal de Santa Catarina, no sul de Florianópolis/SC, com coordenadas geográficas (*Datum* Horizontal WGS84) S 27° 30' / W 48° 30'. A Fazenda ocupa uma área aproximada de 2.500 m², com relevo plano (declividade entre 0 a 3%), situada a 5,5 m de altitude em relação ao nível do mar.



Fonte das Imagens: Google Earth (2015)

Figura 11: Localização da área.

3.2 ÁREA EXPERIMENTAL

A área é composta por aquífero livre, cujo fluxo preferencial é no sentido NW (noroeste) – SE (sudeste). A análise granulométrica da zona não saturada do experimento do E85 (85% v/v de etanol e 15% v/v de gasolina) indicou 3,45% de argila, 3,50% de silte e 93,05% de areia, sendo o solo classificado como arenoso, cuja condutividade hidráulica é de $9,25 \times 10^{-4}$ cm/s (SCHNEIDER, 2012). O solo da zona saturada também é classificado como arenoso, com 91% de areia, 4% de silte e 5% de argila (CORSEUIL *et al.*, 2011), com condutividade hidráulica de $4,25 \times 10^{-4}$ cm/s, porosidade efetiva entre 18 a 20% (CHIARANDA, 2011), situando-se a velocidade de fluxo da água subterrânea (zona saturada) entre 5,2 a 6,2 m/ano (COSTA, 2007).

A caracterização geoquímica da área antes da liberação de E85 indicou baixas concentrações de micro e macronutrientes (CHIARANDA, 2011). O solo da área experimental apresentou teor de carbono orgânico, em média 0,5 % (FARIAS, 2011), indicando que a sorção não é significativa na área.

Na área experimental, a água subterrânea apresenta disponibilidade de oxigênio dissolvido, principalmente nos níveis mais rasos (2 e 3m de profundidade), baixas concentrações de nitrato e sulfato (Tabela 3). A temperatura é favorável à ocorrência de processos biológicos, e o pH é ácido devido à água subterrânea apresentar baixa alcalinidade ($<4,5 \text{ mgCaCO}_3\text{L}^{-1}$) pela ausência de minerais carbonatados, e não apresentar capacidade de tamponamento (CAVELHÃO *et al.*, 2015).

Tabela 3: Caracterização da água subterrânea na área experimental antes da liberação de E85.

Variáveis	Valores medidos
Temperatura (°C)	20 – 25
pH	4,3 – 4,6
Potencial Redox (mV)	100 – 280
O ₂ dissolvido (mg/L)	2 – 6
Nitrato (mg.L ⁻¹)	0,07 – 3,9
Sulfato (mg.L ⁻¹)	0,3 – 4,1
Condutividade (µS.cm ⁻¹)	150
Brometo (mg.L ⁻¹)	0,03 ⁽¹⁾

(1)Valores correspondentes aos limites de detecção.

As condições iniciais do aquífero da Fazenda Ressacada revelaram baixas concentrações de nitrato e sulfato (Tabela 3) e, por esta razão, estes compostos não foram considerados como receptores de elétrons na degradação anaeróbia do etanol.

3.2.1 Fonte de Contaminação

Em 08 de setembro de 2010 foi liberada uma solução, na zona não saturada do aquífero, contendo 2,5 kg de brometo de potássio e 200 L de etanol E85 (85% v/v de etanol e 15% v/v de gasolina) em uma cavidade de 1,0 de comprimento x 1,5 m de largura x 0,25 m de profundidade (Figura 12). As massas liberadas de etanol, brometo e de parte dos compostos da gasolina (BTEX) constam na Tabela 4.

Tabela 4: Massas de contaminantes liberadas na fonte.

Soluto	Massa liberada na Fonte (g)
Etanol	134.470
Brometo (Br ⁻)	1.340
Benzeno	200 ⁽¹⁾
Tolueno	873 ⁽¹⁾
Etilbenzeno	234 ⁽¹⁾
m-Xileno	632 ⁽¹⁾
p-Xileno	267 ⁽¹⁾
o-Xileno	355 ⁽¹⁾
BTEX Total	2.561

Fonte: ⁽¹⁾Farias (2011).

Após a liberação, a área experimental foi coberta com lona plástica preta com o objetivo de evitar a volatilização durante a infiltração.

3.2.2. Amostras de água subterrânea e determinações analíticas

Nos primeiros 30 dias após a liberação do produto, a migração do etanol na zona vadosa foi investigada em 4 profundidades (0,6 m; 0,9 m; 1,2m e 1,5 m) por Schneider (2012).

A coleta de amostras de água da zona saturada também se iniciou na mesma data do monitoramento da zona vadosa (dia 1), porém o monitoramento da zona vadosa abrangeu 30 dias, e as coletas de água

subterrânea se estenderam até dezembro/2013. Neste período foram realizadas 15 coletas de amostras nos 50 poços de monitoramento (Figura 12a) em 5 níveis (2 m, 3m, 4m, 5m e 6m de profundidade em relação à cota do terreno) em 1, 2, 5, 6, 7, 13, 20, 27, 35, 42, 61, 83, 259, 455 e 904 dias após a liberação de E85.

As metodologias de amostragem e análise das amostras foram descritas por Corseuil *et al.* (2011), e as análises químicas foram realizadas no laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas da (REMA), pertencente à Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Os dados são armazenados em uma Planilha organizada em escala temporal, da qual foram extraídos os dados para esta pesquisa.

As amostras de água subterrânea foram coletadas em frasco âmbar de 30 mL (análise de Br-) e *vials* de 40 mL (etanol) por bombeamento através de uma bomba peristáltica e mangueiras *Master flex Tygon*. Para conservação das amostras foi utilizado 3 gotas de ácido sulfúrico (H₂SO₄) nos *vials* de 40 mL para garantir pH<2 (ZHANG *et al.*, 2006). As coletas de amostras de água subterrânea foram realizadas na zona saturada, exceto a coleta aos 904 dias, onde o nível do lençol atingiu 2,06 m entre 880 e 891 dias. Considerando que a variação do lençol freático situou-se entre 0,28 m e 2,08 m (Figura 12b) e que o nível 2 m é o mais próximo à franja capilar, na campanha de 904 dias a coleta a 2m de profundidade de 6 (seis) poços de monitoramento foi realizada na franja capilar. Adotou-se a espessura da franja a partir do nível d' água em 25 cm, conforme estimativa de Schneider (2012) para situações que o lençol na área experimental atinge profundidade superior a 1,60 m de profundidade.

Os parâmetros OD, pH, Potencial de Oxidação-redução e Temperatura foram analisados em campo por meio de um analisador de água *Micropurge® Flow Cell*, modelo FC4000 e uma bomba peristáltica Milan, modelo 601.

As análises de etanol e metano foram realizadas em um cromatógrafo a gás da HP (modelo 6890, serie II) acoplado a um *Headspace Auto Sampler* HP estático (modelo 7694) equipado com detector por ionização em chama (FID), conectado a um computador com o *Software ChemStation Plus*. O gás de arraste empregado foi o hélio com velocidade de 2,0 ml.min⁻¹; foi utilizada uma coluna capilar de sílica fundida: HP 1 (metil siloxano) no 19095z-123 (HP, USA) com 0,53 mm de diâmetro interno, com 30 m de comprimento e espessura do filme de 2,65 µm. As temperaturas do injetor e detector foram mantidas

a 280 °C. A rampa de aquecimento programada foi de 70 °C a 120 °C a uma taxa de 5 °C.min⁻¹ e de 120 °C a 210 °C a uma taxa de 30 °C.min⁻¹. Para cada análise no cromatógrafo gasoso foi utilizada uma alíquota de 10 mL da amostra de água subterrânea para cada *vial* de 20 mL e acondicionada no amostrador automático (*HeadSpace*) onde permanecem por 5 min até atingir os tempos de equilíbrio e submetida à extração, sendo a duração de cada corrida de 15 min, o limite de detecção para o etanol foi de 1 mg.L⁻¹ e de metano de 20 µg/L.

As análises dos íon brometo (Br⁻) e acetato foram realizadas em um cromatógrafo iônico da Dionex (modelo ICS-1000), equipado com detector de condutividade iônica, conectado a um computador com o *Software Chromeleon* PN 6.40. A coluna utilizada foi a AS4A-SC e as fases móveis utilizadas foram as soluções de carbonato e bicarbonato de sódio com vazão de 1 mL/min. Os padrões utilizados foram todos da marca J.T.BAKER e o método empregado foi o cromatografia com supressão química da condutividade do eluente do *Standard Methods* (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1992). Para cada análise, no cromatógrafo líquido, foi utilizada uma alíquota de 5 mL da amostra de água subterrânea para cada *vial* de 5 mL e acondicionada no amostrador automático para injeção; o limite de detecção para o brometo foi de 0,1 mg.L⁻¹ e de acetato de 1 mg/L.

Este trabalho utilizou dados da qualidade da água subterrânea e nível d' água obtidos desde 2010 que estavam organizados em planilhas pela equipe do REMA, portanto não envolveu a execução de experimento.

Os dados de precipitação incidentes na área do experimento foram obtidos junto à Base Aérea de Florianópolis, enquanto o monitoramento do nível d' água foi realizado semanalmente no piezômetro PM-01 próximo à área (Figura 12a) pelo laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas da (REMA).

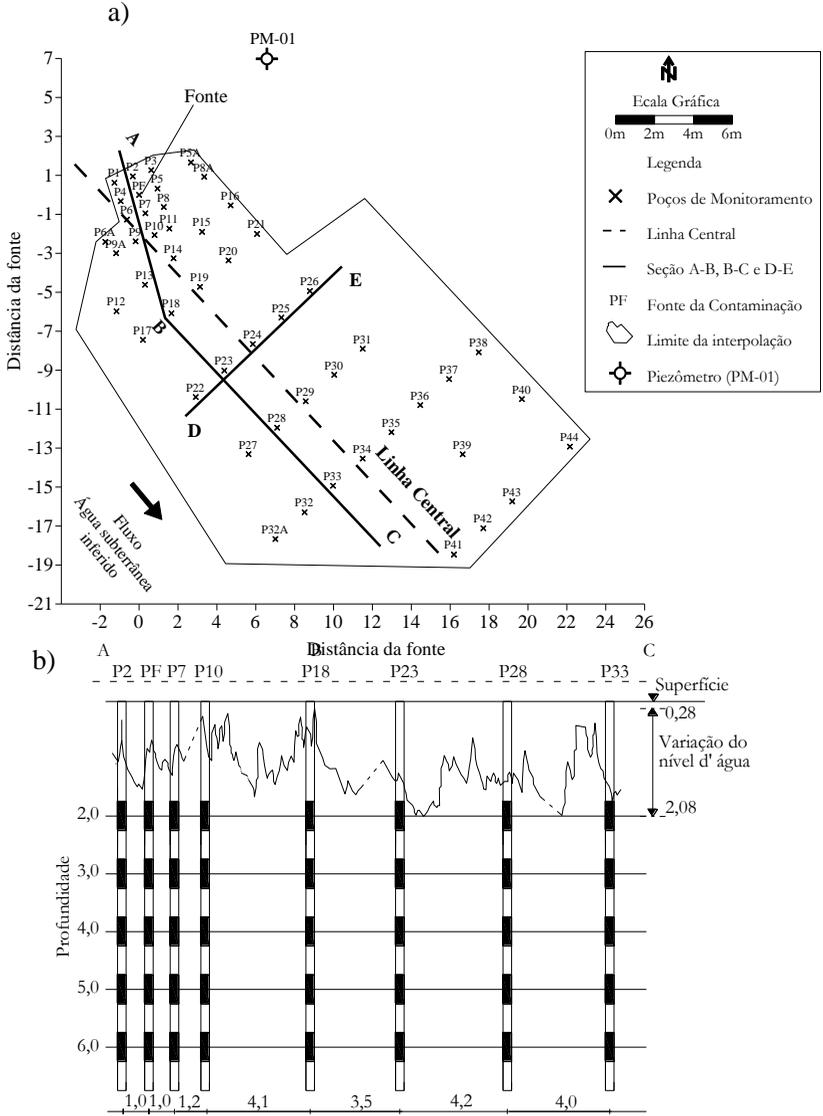


Figura 12: Mapa da área experimental em planta (a), e seção vertical A-B e B-C (b). Todas as distâncias estão em m (metros). A liberação ocorreu em uma trincheira no entorno do PF (Poço Fonte).

3.3 DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL

O *software* Surfer 8.0 foi empregado para representar a distribuição espacial das plumas dos compostos químicos a fim de auxiliar na compreensão do transporte e migração dos compostos de interesse na água subterrânea (zona saturada). Para as plumas verticais do experimento com E85 foi adotada a seção transversal AB para 83 dias após a liberação, e as seções AB e BC para os períodos de 455 e 904 dias (Figura 12a), respectivamente. Estas seções englobam os poços P2, PF, P7, P10, P18, P23, P28 e P33, os quais apresentaram as maiores concentrações dos compostos etanol e brometo durante o experimento. A escolha de duas seções para acompanhamento do fluxo subterrâneo foi necessária devido ao deslocamento das plumas (etanol e brometo), a partir da região da fonte, não ter seguido a direção preferencial do fluxo d' água. A presença de uma pequena matriz argilosa na região da fonte (dados não apresentados) desviou o fluxo d' água da linha central para a direção dos poços P10 e P18, justificando a adoção da seção que englobe estes dois poços.

Os dados das concentrações dos poços das seções AB, BC e DE estão apresentados nos APÊNDICE D a H. Estes dados foram interpolados no *software* Surfer 8.0 por meio do método da mínima curvatura, que de acordo com Corseuil *et. al* (2011), é aquele que apresenta os menores erros quadráticos médios.

Os limites das plumas de etanol e brometo foram de 1 mg/L, de acetato, 3 mg/L (CORSEUIL *et al.*, 2011) e de metano, 2 mg/L (WIEDEMEIER *et al.*, 1999). Embora o primeiro nível de monitoramento da zona saturada esteja a 2 m de profundidade (Figura 12b), o limite vertical superior das plumas foi estipulado com base no nível d' água médio durante as campanhas de coleta (83 dias - 0,90; 455 dias - 1,40 e 904 dias - 1,30 m), portanto, os resultados das plumas, entre o nível do lençol (N.A.) e o nível de profundidade 2 m, referem-se às interpolações baseadas na concentração do nível 2 m e não incluem concentrações na franja capilar. Para caracterização do potencial de oxirredução (ORP) foram escolhidas 5 faixas ($-150 \text{ mV} \leq \text{ORP} \leq -100 \text{ mV}$; $-100 \text{ mV} < \text{ORP} \leq -70 \text{ mV}$; $-70 \text{ mV} < \text{ORP} \leq -20 \text{ mV}$; $-20 \text{ mV} < \text{ORP} \leq 90 \text{ mV}$; $\text{ORP} > 90 \text{ mV}$) em função dos dados de campo obtidos e com o objetivo de identificar zonas oxidantes, leve e fortemente redutoras.

As concentrações das amostras não detectadas, ou seja, estavam abaixo dos limites de detecção, foram substituídas pela metade do nível de detecção (USEPA, 1996). Assim, para etanol, brometo, acetato e metano, os valores não detectados foram substituídos por 0,5 mg/L, 0,05 mg/L, 0,5 mg/L e 0,01 mg/L (ou 10 µg/L), respectivamente.

3.4 ESTIMATIVA DA MASSA DISSOLVIDA

A quantificação da massa dissolvida na água subterrânea dos compostos químicos complementou os resultados da distribuição espacial das plumas (etanol, brometo, acetato e metano) que atingiram a zona saturada. Os percentuais entre a massa dissolvida de etanol e brometo e a massa total liberada de cada composto permitem avaliar a transferência de massa destes compostos até a zona saturada ao longo do tempo, bem como verificar em quais níveis de profundidade houve maior quantidade dos mesmos.

A estimativa de massa das plumas dissolvidas na água subterrânea foi realizada por meio de interpolação matemática com o método da mínima curvatura (CORSEUIL *et al.*, 2011), com 5 áreas de influência correspondentes à espessura da pluma para cada nível (2, 3, 4, 5 e 6 m). A disposição dos poços de monitoramento assim como o limite da área interpolada (polígono) está na Figura 12a.

Os dados de 27, 35, 42 e 61 dias não foram utilizados em virtude de alguns poços terem apresentado fase livre de BTEX, e com isso, os dados de etanol dos mesmos períodos não foram utilizados. A fase livre foi identificada quando a concentração detectada foi superior àquela de solubilidade de cada composto, incluindo o efeito cossolvência.

O valor considerado da porosidade efetiva foi de 20% (0,20) de acordo com o especificado no item 3.2.

As áreas de influência de cada profundidade foram determinadas pela metodologia dos polígonos de Theissen (KAO & WANG, 2000). Nesta metodologia, calculam-se os pontos centrais dos níveis monitorados (2, 3, 4, 5 e 6) e efetua-se a diferença numérica entre os pontos centrais adjacentes. Assim, os pontos centrais dos níveis monitorados foram 2,5 (entre 2 e 3); 3,5 (entre 3 e 4); 4,5 (entre 4 e 5) e 5,5 (entre 5 e 6). As diferenças numéricas entre os valores dos pontos centrais adjacentes (2,5 e 3,5; 3,5 e 4,5; 4,5 e 5,5) resultaram na espessura da pluma, isto é, na área de influência. Assim, todas as áreas de influência utilizadas tiveram espessura igual a 1 metro (Figura 13),

com exceção da primeira camada próxima ao nível do freático, cuja espessura variou de acordo com o nível d' água na época das coletas. A espessura da primeira camada de influência foi determinada estabelecendo-se o ponto central entre o N.A. e o nível de monitoramento de 2 (m) e fazendo a diferença entre o ponto central calculado e o valor de 2,5 (ponto central adjacente).

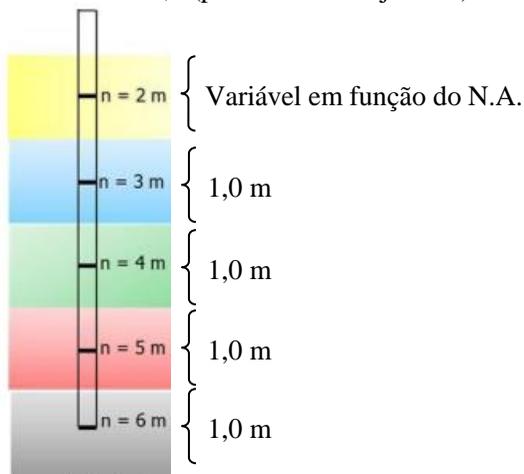


Figura 13: Níveis de influência utilizados no cálculo de massa (Adaptado de FARIAS, 2011).

Para a avaliação da transferência de massa foi utilizada a razão entre massa dissolvida (M_d) em um tempo t e a massa liberada do composto no início do experimento (M). As perdas relativas à volatilização do composto não foram consideradas na estimativa de massa, pois foram descritas como insignificativa por Freitas & Barker (2013b) na liberação de E95 devido à baixa constante de Henry do etanol, e aos baixos valores encontrados nas amostras de gases.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. INFLUÊNCIA DA PRECIPITAÇÃO NA VARIAÇÃO DO NÍVEL D' ÁGUA

O regime pluviométrico é um dos fatores determinantes no comportamento do nível d' água de aquíferos livres e rasos, classificação à qual pertence o aquífero situado na Fazenda Experimental da Ressacada, local do experimento de campo com combustível E85. Na área experimental da Ressacada, as elevações do nível d' água ocorreram imediatamente depois de significativas precipitações sucessivas (Figura 14). Entre os dias 16 e 19, após a liberação de E85, ocorreram precipitações de 107 mm causando a elevação do nível d' água em 0,72 m. Da mesma forma, entre 243 e 253 dias, precipitações de 122 mm resultaram na elevação do nível d' água em 0,90 m. Por outro lado, o período entre 541 e 631 dias após o início do experimento foi aquele com menor incidência de chuva, e quando o nível d' água atingiu as maiores profundidades. Estes dados indicam que os índices pluviométricos influenciaram significativamente o comportamento do nível d' água na área experimental.

Os altos índices pluviométricos resultaram em variações significativas do nível d' água na Fazenda Ressacada, o qual apresentou amplitude de variação de até 1,80 m, demonstrando que as condições da liberação de campo realizada em Florianópolis são diversas daquelas onde a liberação de E95 foi realizada em clima temperado, cuja precipitação média é 700 mm/ano e variação máxima do nível d' água foi de 0,8 m (FREITAS & BARKER 2013a e 2013b).

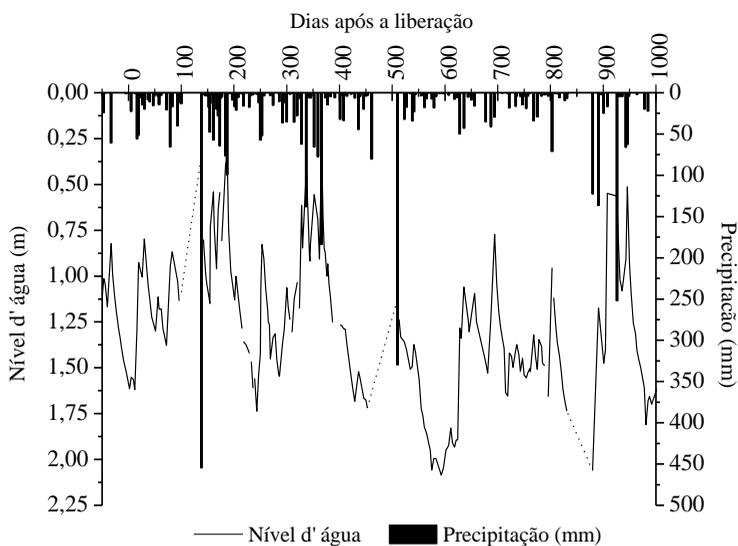


Figura 14: Precipitação e variação do nível d' água no período do experimento de liberação do E85 (agosto/10 a março/2013). O zero indica a data da liberação do E85, e a linha tracejada no nível d' água, o período onde não houve monitoramento do nível d' água.

4.2 INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DO NÍVEL D' ÁGUA NA INFILTRAÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DO ETANOL

4.2.1 No entorno da Fonte

A variação do nível d' água pode influenciar o aumento de concentração de etanol na zona saturada (FREITAS *et al.*, 2011). No experimento com liberação do E85 na Fazenda da Ressacada, nos primeiros 600 dias de monitoramento, o nível d' água apresentou variação de até 1,80 m (Figura 14) considerando a maior elevação registrada em 366 dias e o maior rebaixamento em 593 dias, com destaque para as elevações do nível água imediatamente após a ocorrência de precipitação. Para análise do comportamento do etanol na zona saturada, inicialmente foram consideradas as concentrações deste composto em um poço a 2,20 m da fonte (P10 – Figura 12). Após a liberação do combustível E85 enquanto o nível d' água permaneceu

praticamente estável, as concentrações de etanol e brometo na zona saturada permaneceram baixas (Figura 15). No período entre 12 a 30 dias houve elevação de 0,72 m do nível d' água, com correspondente aumento da concentração de etanol de 17 mg/L (12 dias) para 4.680 mg/L (42 dias) e de brometo, de 0,05 mg/L (12 dias) para 46,6 mg/L (42 dias) no nível 2m (Figura 15). A influência da elevação do nível d' água no aumento da concentração de etanol e brometo na zona saturada foi mais intensa nas profundidades 2, 3 e 4 m durante os primeiros dias após a liberação. A infiltração do etanol na zona saturada está em consonância com a diminuição das frações de etanol na zona vadosa em todas as profundidades (0,6; 0,9; 1,2 e 1,5 m) observada por Schneider (2012) no mesmo período. Com o nível do lençol freático elevado no período subsequente (30 a 200 dias) em relação ao período da liberação, as significativas concentrações de etanol (e brometo) nos níveis de monitoramento 2, 3 e 4 m destacam a sua presença na zona saturada. Estes resultados demonstram que a elevação do nível d' água intensificou a infiltração do etanol da zona vadosa para a zona saturada em um poço próximo à fonte. Além disso, o uso de um traçador, composto recalcitrante, o qual apresentou resultados equivalentes ao etanol em relação à migração para a zona saturada no período avaliado (0-200 dias), atestou a influência da recarga neste processo.

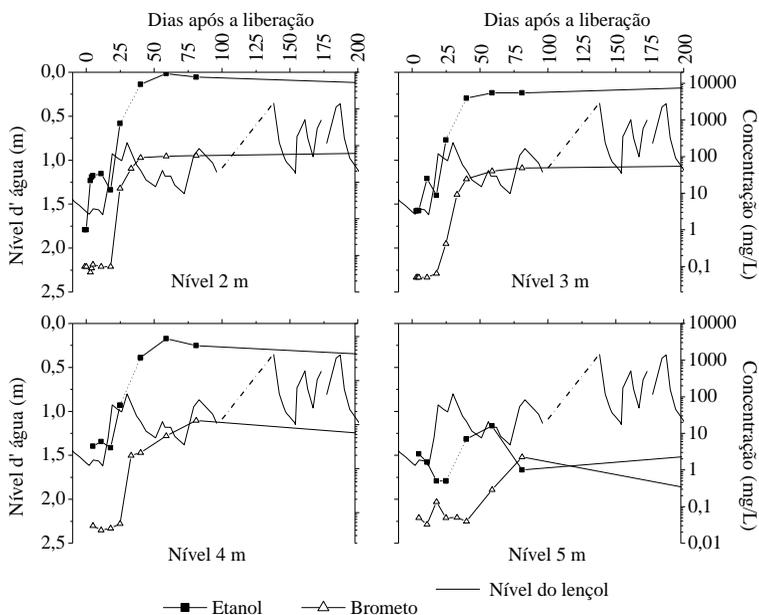


Figura 15: Concentração de Etanol e Brometo a 2,2 m da fonte (P-10). O zero indica a data da liberação do E85. A linha tracejada do etanol indica o período sem monitoramento.

4.2.2 Na área monitorada

4.2.2.1 Transferência de Massa

A transferência de massa de etanol e brometo da zona vadosa para a zona saturada na área experimental (Figura 12a) pode ter sido favorecida pelas sucessivas elevações do nível d' água. A razão percentual entre a massa dissolvida (M_d) e a massa total liberada (M) de etanol e do brometo foi utilizada para quantificar a presença destes compostos na zona saturada ao longo do tempo.

Após a elevação do nível d' água de 0,72 m ocorrida após 30 dias do início do experimento, as maiores massas de etanol e brometo na zona saturada se encontravam na profundidade de 2m, mais próxima à superfície (Figura 16). Posteriormente, com a ocorrência de sucessivas precipitações, os maiores percentuais de massa dissolvida de etanol

(37%) e brometo (76%) na zona saturada, em relação à massa derramada, foram detectados aos 455 dias nos níveis mais profundos do aquífero (3 a 6m de profundidade), enquanto que na profundidade 2m o percentual de etanol e brometo era inferior a 2%. A migração vertical da massa dissolvida de etanol e brometo é destacada na distribuição espacial das plumas de etanol e brometo (Figura 17) no período entre 83 e 904 dias. Estes resultados indicam que houve migração de parte do etanol na a zona saturada em toda a área experimental, e não apenas em poços próximos à fonte. Além disso, o etanol e brometo não só atingiram a zona saturada, como também alcançaram níveis mais profundos do aquífero (6 m) influenciados pelo intenso processo de recarga. A variação do nível freático e as altas precipitações na área experimental diminuíram a concentração do etanol na franja capilar, reduzindo assim os efeitos de densidade que impediam que o etanol migrasse para a fase dissolvida da pluma de contaminação.

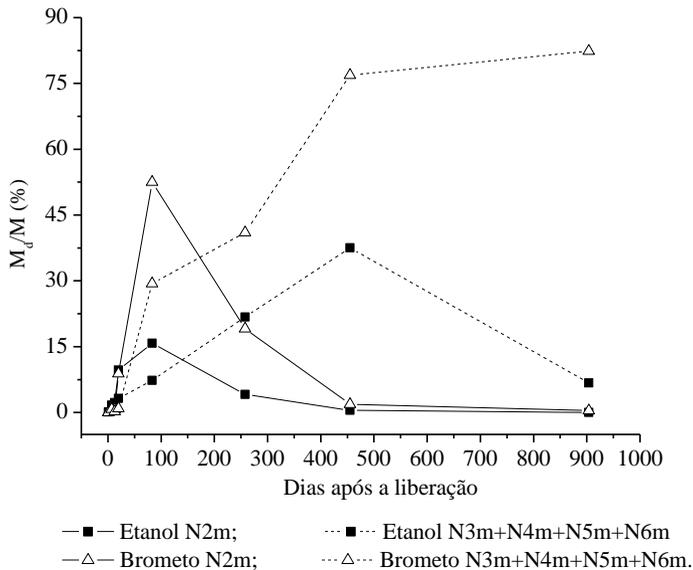


Figura 16: Massa dissolvida total (M_d)/Massa Liberada (M) (%) de etanol e brometo na zona saturada por nível de monitoramento.

A menor massa dissolvida de etanol na zona saturada em relação ao brometo se deve principalmente ao processo de biodegradação do etanol na zona saturada (Figura 18). Além disso, deve ser considerada a

saída do etanol e brometo da zona de monitoramento e possível processo de retenção do etanol na água dos poros da zona vadosa. Este comportamento foi observado em escala de laboratório por Cápiro *et al.* (2007) que atribuiu a retenção do etanol na zona vadosa à propriedade higroscópica do álcool.

4.2.2.2 Distribuição Espacial

As plumas de etanol e brometo na zona saturada aos 455 dias apresentaram uma separação entre os pontos com maiores concentrações (Figura 17). Aos 83 dias, as maiores concentrações de etanol e brometo estavam próximas à fonte e nos níveis mais superficiais (2 e 3m de profundidade), enquanto o nível d' água permaneceu elevado até 200 dias (Figura 14). Posteriormente, entre 185 e 245 dias o nível d' água sofreu rebaixamento de 1,30 m, fazendo com que parte do etanol e do brometo permanecesse dissolvida próximo à fonte, e parte das plumas existentes aos 83 dias foi transportada para níveis mais profundos do aquífero, atingindo até 5m de profundidade. A distribuição espacial dos compostos apresentou perfil semelhante na seção transversal D-E (APÊNDICE G e APÊNDICE H) demonstrando que a migração vertical dos compostos não ocorreu apenas na seção A-B e B-C, e que o processo de dispersão hidrodinâmica horizontal também ocorreu no experimento da Fazenda Ressacada. Portanto, a variação do nível d' água também influenciou na distribuição espacial do etanol e brometo, permitindo uma migração vertical dos dois compostos na zona saturada.

A presença de acetato e metano na zona saturada é outro indicativo da migração do etanol da zona vadosa para a zona saturada, já que ambos são subprodutos metabólicos da biodegradação do álcool (Figura 17), e podem ser detectados mesmo após períodos longos de remoção da fonte (MA *et al.*, 2015).

Devido à elevada solubilidade do acetato em água, suas plumas abrangeram espacialmente as áreas ocupadas pelas plumas de etanol, havendo sobreposição de ambas as plumas (etanol e acetato) na zona saturada. Freitas & Barker (2013b) também verificaram a sobreposição das plumas de etanol e acetato, porém estas plumas se localizavam na franja capilar. Quanto à presença de metano no experimento da Ressacada, a mesma só foi detectada na zona saturada após 455 dias da liberação, quando houve a diminuição da concentração de acetato próximo à fonte. Assim, as plumas de acetato e metano indicam o

transporte horizontal e vertical do etanol e a sua presença na zona saturada, além de causar importantes alterações geoquímicas na água subterrânea que afetam os processos de degradação dos contaminantes monoaromáticos.

No experimento da Ressacada, a infiltração do etanol até a zona saturada e seu transporte para regiões distantes da fonte são diversos daqueles experimentos onde o etanol permaneceu na franja capilar (CÁPIRO *et al.*, 2007; STAFFORD *et al.*, 2009; e YU *et al.*, 2009; FREITAS & BARKER, 2013a e 2013b). No período inicial, no qual não houve variação do nível d' água, o comportamento do etanol no experimento da Fazenda da Ressacada foi semelhante àqueles encontrados pelos experimentos supracitados em laboratório. Durante este período, a presença de altas concentrações de etanol na zona vadosa (SCHNEIDER, 2012) provavelmente causou a diminuição da densidade da mistura etanol/água devido às altas frações de etanol presentes no meio e aumento da viscosidade (Tabela 1). Considerando-se o conceito de mobilidade na zona vadosa, a presença do etanol resultou num movimento substancialmente mais lento da mistura etanol/água (SCIORTINO & LEIJ, 2012), já que a mobilidade do etanol é significativamente inferior àquela da água limpa (Tabela 1). Porém, após 12 dias, houve sucessivas elevações do nível d' água, causadas por significativas precipitações, indicando a entrada de água limpa (recarga) na zona vadosa a qual diluiu o etanol, e pode ter diminuído a viscosidade da mistura. Com menores valores de viscosidade, houve aumento da mobilidade da mistura água/etanol, e o etanol migrou para a zona saturada tanto pelo processo advectivo como por dispersão hidrodinâmica. Em relação ao brometo, como sua viscosidade é próxima àquela da água (JONES & TALLEY, 1933), e sua densidade é de $2,75 \text{ g/cm}^3$, este composto teve maior mobilidade que o etanol, podendo ter atingido a zona saturada antes do álcool.

A significativa variação do nível d' água na Fazenda da Ressacada (1,80 m) foi superior à variação do nível d' água de outros experimentos, implicando em um comportamento distinto do etanol na zona saturada. Aparentemente a entrada de água limpa oriunda das intensas precipitações permitiu maior mistura com o etanol presente no meio fazendo com que o transporte na zona saturada fosse governado por advecção e dispersão hidrodinâmica devido ao intenso fluxo d' água na área. No experimento realizado no Canadá, o etanol (E95) pode ter permanecido em uma área onde o fluxo d' água foi mínimo, fazendo

com que o transporte fosse governado por advecção ou difusão molecular (FREITAS & BARKER, 2013b), que é um processo de transporte mais lento. Portanto, as características hidrogeológicas da Fazenda Experimental da Ressacada e o regime pluviométrico foram determinantes no transporte do etanol na zona saturada para regiões distantes da fonte.

Apesar de não ser considerado um contaminante pela legislação brasileira, o etanol pode alterar o comportamento dos contaminantes mais solúveis da gasolina na zona saturada, e que causam risco à saúde humana, como os BTEX. O álcool é biodegradado preferencialmente a estes compostos, resultando em um cenário de plumas mais longas e duradouras destes hidrocarbonetos. Ademais, a biodegradação anaeróbia do etanol gera como subproduto o acetato que, se acumulado, pode inibir a biodegradação metanogênica do Benzeno (CORSEUIL *et al.*, 2011). Portanto, foi estimada a massa dissolvida de acetato e metano na zona saturada (Figura 1) ao longo do tempo para verificar a dinâmica de biodegradação do etanol.

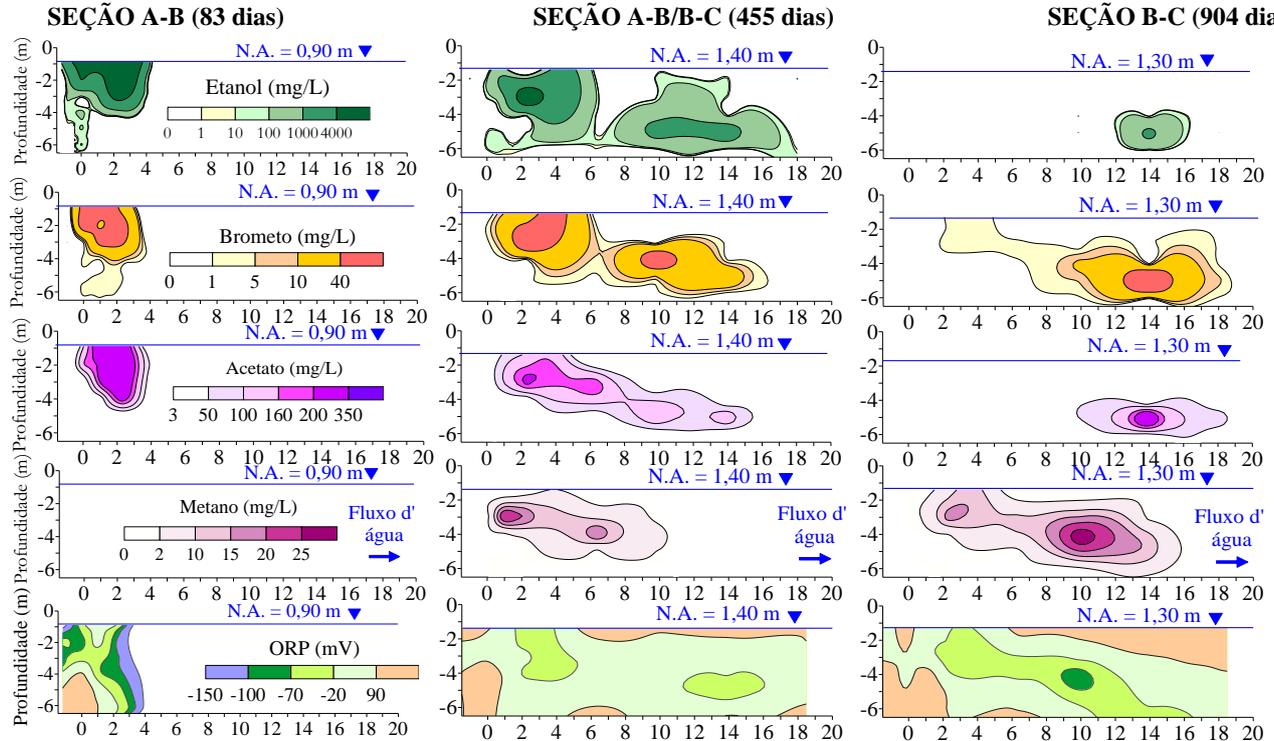


Figura 17: Distribuição espacial de etanol, bromato, acetato, metano e ORP na água subterrânea. As seções verticais A-B e B-C estão identificadas na Figura 12. O eixo X corresponde à distância do poço monitorado a partir da fonte (m).

SEÇÃO P22 – P26

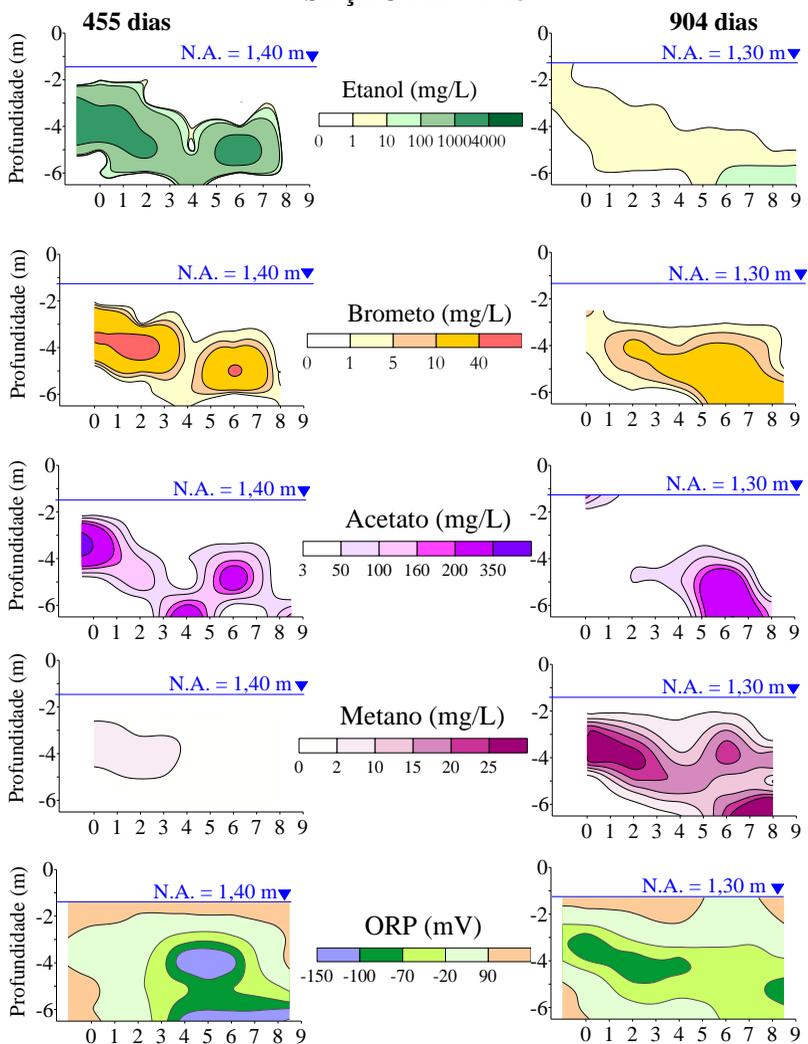


Figura 18: Distribuição espacial de etanol, brometo, acetato, metano e ORP na água subterrânea. A seção vertical D-E está identificada na Figura 12. O eixo X corresponde à distância do poço monitorado a partir da fonte (m). Não foram analisadas amostras destes poços aos 83 dias.

4.3 BIODEGRADAÇÃO DO ETANOL NA ZONA SATURADA

A migração do etanol para a zona saturada implica em alterações hidrogeoquímicas do aquífero devido à biodegradação do álcool. Este processo foi evidenciado principalmente após 455 dias da liberação, período no qual o traçador (recalcitrante) permaneceu com a massa praticamente constante, e o etanol teve sua massa dissolvida significativamente reduzida de 51 kg para 9 kg (Figura 19). No cálculo realizado de massa dissolvida aos 455 dias já havia sido observada a saída de brometo e etanol da zona monitorada. Com objetivo de contabilizar estas perdas de massa, o limite de interpolação dos dados de massa foi estendido além dos poços de monitoramento (Figura 12). O transporte do brometo entre 455 dias e 904 dias é apresentado na Figura 17, sendo que aos 455 dias verificam-se dois centros da pluma de brometo e aos 904 dias, este fato não é observado, indicando que o brometo foi transportado para uma região além do poço P33 (último poço da seção B-C). Porém, como o polígono da estimativa de massa abrange esta região a jusante do poço P33, a massa dissolvida de brometo permaneceu praticamente constante entre 455 e 904 dias.

A massa de etanol presente na zona saturada pode ser considerada como o somatório da massa dissolvida e da massa biodegradada (via aeróbia e anaeróbia). Destaca-se que a biodegradação aeróbia não foi considerada principalmente pela constante alteração das concentrações de oxigênio no meio, devido à recarga, e a consequente dificuldade de estimativa da massa de oxigênio consumida. Assim, para a estimativa da massa de etanol presente na zona saturada foram consideradas a massa dissolvida no meio e somente a massa resultante da biodegradação anaeróbia. A massa dissolvida de etanol máxima foi de 51 Kg (38% da massa liberada) aos 455 dias. A massa de etanol biodegradada em condições anaeróbias (ferro-redução e metanogênese) foi estimada em 11,1 kg. As demais vias anaeróbias, como a sulfatorredução e nitratorredução, não foram consideradas dadas as baixas concentrações destes receptores de elétrons no meio avaliado (item 3.2.). Assim, a produção de Fe(II) foi de 2.290 g, correspondendo à biodegradação de 420 g de etanol (Eq. 4). Com relação à biodegradação via acetogênica, considerando-se a massa dissolvida de acetato produzida (11,2 Kg), estimou-se que 8,7 Kg de etanol (Eq. 5) foi biodegradado. A biodegradação metanogênica do etanol foi estimada a partir da massa de metano produzida (1,1 Kg) que indicou a biodegradação de 2 Kg de

etanol (Eq. 10). Portanto, a massa total de etanol que esteve presente na zona saturada pode ser considerada como a soma da massa dissolvida (51 Kg) e as massas do álcool biodegradadas (8,7 Kg, 2 Kg e 0,4 Kg), resultando aproximadamente em 62 Kg de massa dissolvida, equivalente a 46 % da massa liberada. A diferença entre a massa liberada e a massa de etanol presente na zona saturada pode ser justificada pela quantidade de etanol presente na franja capilar, pela quantidade de etanol biodegradada aerobicamente, e pela saída do etanol do meio monitorado.

Outra evidência do processo de biodegradação anaeróbia do etanol foi a geração de subprodutos metabólicos (acetato e metano). Após a variação do nível d' água, o etanol migrou para a zona saturada e suas altas concentrações possivelmente demandaram quantidade de oxigênio dissolvido ainda maior que a capacidade de reposição do aquífero, resultando em uma condição anaeróbia (CORSEUIL *et al.*, 2011). Após o esgotamento do oxigênio dissolvido, a biodegradação anaeróbica se intensificou com a produção de acetato e metano (Figura 19), após 83 dias na zona saturada. Estes dados sugerem que o etanol alterou a composição do aquífero pela geração dos seus subprodutos da biodegradação (acetato e metano).

A produção de acetato no período entre a liberação (0) dia e 258 dias apresentou significativa diferença em relação ao período entre 258 e 455 dias. Ma *et al.* (2015) verificaram que em concentrações de etanol superiores a 3.400 mg/L houve menor acúmulo de subprodutos metabólicos do etanol (butanol, butirato, propionato e acetato) na zona saturada e que as bactérias metanogênicas cresceram 4 ordens de magnitude após remoção da fonte de etanol. No experimento da Ressacada com E85, no período entre 0 e 258 dias, em 36 amostras de 130 coletadas as concentrações de etanol foram superiores a 3.400 mg/L, atingindo até 7.310 mg/L (P10 – 83 dias), e a massa de acetato dissolvida chegou a 4 kg (258 dias). Aos 455 dias apenas uma amostra de 220 coletadas apresentou concentração de etanol superior a 3.400 mg/L (6.246 mg/L), e o acetato apresentou a maior massa dissolvida (11,2 kg). Posteriormente, houve decréscimo significativo da massa de etanol dissolvido devido à sua biodegradação, assim como da massa de acetato devido à sua conversão a metano (Figura 19).

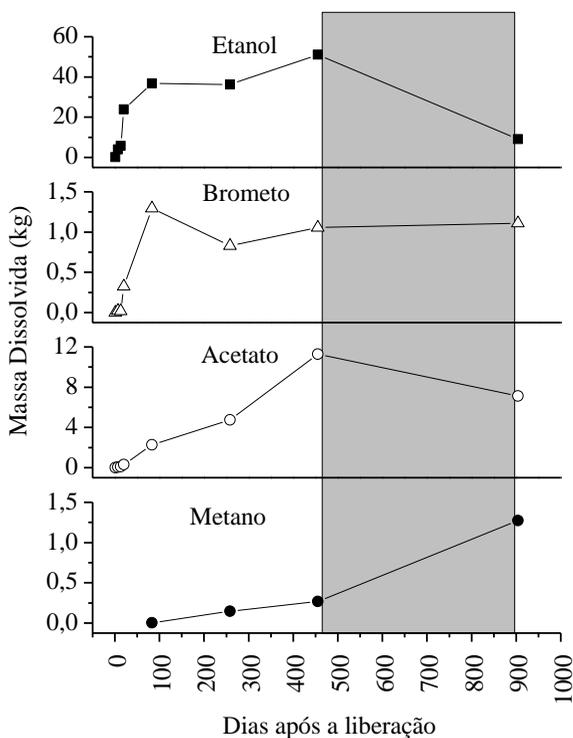


Figura 19: Massa de etanol, brometo, acetato e metano na zona saturada da área experimental. O metano foi analisado somente a partir de 83 dias. A região sombreada representa o período de biodegradação do etanol entre 455 e 904 dias.

Para avaliar a dinâmica da biodegradação anaeróbica do etanol, adotou-se como parâmetro a conversão de acetato a metano. Foi realizada uma comparação entre a quantidade de metano obtida pela estimativa de massa por meio da interpolação (Figura 19), e a quantidade de metano esperada pela estequiometria a partir da conversão de acetato (Eq. 9). Esta equação pode representar tanto a via acetoclástica como a hidrogenotrófica, já que o somatório das equações (Eq. 6 e Eq. 8, item 2.3.) pela via hidrogenotrófica, leva ao mesmo resultado. A comparação foi realizada em dois períodos: entre a liberação (0) dia e 455 dias, e entre 455 e 904 dias.

No período entre a liberação do E85 e 455 dias houve concomitantemente a migração do etanol na zona saturada e sua biodegradação. Neste período, a taxa de migração do etanol da zona vadosa para a zona saturada foi superior àquela de biodegradação, uma vez que a massa dissolvida do álcool aumentou durante todo o período. Enquanto a estimativa de massa dissolvida apontou a produção de 11,2 kg de acetato no período de 0-455 dias, a massa de metano foi de 0,26 kg. A produção teórica seria aproximadamente 3 kg de metano (Eq. 9) se toda a massa produzida de acetato tivesse se convertido a metano. A biodegradação metanogênica até 455 dias não foi significativa porque no início do processo de biodegradação outros receptores de elétrons eram termodinamicamente mais favoráveis (O_2 e Fe(III)), sendo que somente quando houve o decréscimo de massa de etanol e acetato, a massa produzida de metano passou a ser relevante. Ainda que a faixa de pH ideal para a metanogênese em aquíferos rasos e anóxicos seja em torno de 8,0 (BEEMAN & SUFLITA, 1990) e o pH da água subterrânea da Fazenda Ressacada seja ácido (4,5), o mesmo foi constante durante todo o monitoramento da área, não impedindo a produção significativa de metano após 455 dias.

Com relação ao período entre 455 dias e 904 dias, a taxa de biodegradação do etanol foi superior à taxa de migração, já que houve diminuição da massa dissolvida do álcool. De forma análoga ao que foi realizado no período entre 0 e 455 dias, considerou-se a diferença da estimativa de massa de acetato no período, sendo neste caso de 4 kg, correspondente à diferença entre o acetato em 455 dias (11,2 kg) e aquele em 904 dias (7,2 kg), e a massa de metano estimada (interpolação) foi de 1 kg (Figura 18). A partir da massa de 4 kg de acetato obteve-se a produção teórica de 1,1 kg (Eq. 9) de metano, sendo que a massa de metano produzida a partir do acetato foi de 1 kg, ou seja, 91% da esperada teoricamente. Assim, o aumento da produção de metano ocorreu quando houve a diminuição da massa de etanol e acetato dissolvidos na zona saturada. Este resultado era esperado diante da elevada produção de acetato verificada até 455 dias e pelo fato do etanol e acetato serem substratos da produção de metano. O acetato foi convertido a metano no período entre 455 e 904 dias, resultando no aumento da massa de metano produzida. Estes dados também estão de acordo com os valores de ORP detectados aos 904 dias, quando a área com ORP entre -70 mV e -100 mV foi a mais extensa e coincidiu com a

localização das plumas de metano (Figura 17 e Figura 18), confirmando a intensificação da metanogênese neste período.

A presença do etanol na zona saturada gerou zonas anaeróbias no aquífero, evidenciadas pela diminuição dos valores de ORP e a produção de metano. O ORP foi reduzido de + 280 mV a valores negativos (até -120 mV), indicando o estabelecimento de condições redutoras onde havia as maiores concentrações de etanol (Figura 17 e Figura 18), exceto nas áreas adjacentes à pluma de etanol onde o ORP se manteve positivo devido ao processo de recarga do aquífero, que permitiu a entrada de água limpa com maiores concentrações de OD na zona saturada. O processo de biodegradação do etanol resulta no consumo dos receptores de elétrons disponíveis no meio monitorado, gerando acúmulo de subprodutos da biodegradação. Dependendo das características geoquímicas do aquífero, os impactos de derramamentos de etanol podem interferir na qualidade da água subterrânea e impedir o seu uso para consumo humano. No caso estudado, o acúmulo de Fe(II) no aquífero da Ressacada com concentrações superiores (até 136 mg/L) ao limites de potabilidade estipulados pela Portaria MS n° 2.914/11 (0,3 mg/L), traria o problema acima mencionado. Em aquíferos com disponibilidade de sulfato ou nitrato, o processo de biodegradação levaria a produção de sulfeto e nitrito, respectivamente, ambos com valores orientadores na referida Portaria de 0,1 e 1,0 mg/L. No experimento com E85, mesmo com baixas concentrações de sulfato e nitrato disponíveis (item 3.2.), foram detectadas concentrações de nitrito (4,7 mg/L) e sulfeto (0,87 mg/L), ambas acima do padrão de potabilidade estabelecido pela Portaria 2.914/11. Assim, nos casos que estes receptores de elétrons estejam presentes no aquífero, é esperada que haja maiores restrições à captação de água para consumo humano. Nos casos de derramamentos de biocombustíveis (gasolina/etanol), outro importante impacto causado pela presença do etanol na zona saturada é que o álcool pode aumentar a solubilidade dos compostos monoaromáticos da gasolina, com probabilidade de causar maiores riscos à saúde humana.

5 CONCLUSÕES

Neste experimento de campo ocorreu a liberação controlada na zona não saturada de 200L de E85 em solo arenoso, e a significativa variação do nível freático levou à migração do etanol para a zona saturada do aquífero após 12 dias da liberação do E85. A migração vertical foi evidenciada pelas significativas concentrações de etanol e brometo em níveis profundos (até 6m) do aquífero, pela transferência de massa de ambos os compostos para a zona saturada, assim como pela presença dos subprodutos metabólicos do etanol (acetato e metano) na zona saturada. A extensão horizontal de 18 m das plumas de etanol e brometo a partir da fonte, após 3 anos da liberação do E85, também evidenciaram a permanência destes compostos na zona saturada.

O regime pluviométrico interferiu diretamente no comportamento do nível d' água na Fazenda Ressacada. Nos períodos de maior precipitação, o nível d' água apresentou as menores profundidades, enquanto no período de menor índice pluviométrico o nível d' água apresentou os maiores rebaixamentos (maiores profundidades). Isto demonstrou que as precipitações exercem papel fundamental no processo de recarga de aquíferos rasos e arenosos.

As intensas precipitações que resultaram na recarga do aquífero foram determinantes na migração de fração significativa do etanol para a zona saturada. A infiltração de água através da zona não saturada aparentemente reduziu as concentrações de etanol na franja capilar. Com a redução da concentração do etanol, houve diminuição dos efeitos de densidade sobre a mistura etanol/água, e o etanol passou a ser transportado na zona saturada. Desta forma, no período sem chuvas, o nível d' água sofreu o rebaixamento do nível potenciométrico atingido no período de intensa pluviosidade, ocasionando a migração vertical da mistura etanol/água para os níveis mais profundos da zona saturada.

A estimativa de massa de etanol presente na zona saturada foi de aproximadamente 46% da massa liberada, considerando a massa dissolvida (38%) e massa biodegradada anaerobicamente (8%). A saída do etanol da zona de monitoramento, a retenção na franja capilar, e a massa de etanol biodegradada aerobicamente podem justificar a diferença da massa restante de etanol não detectada na zona saturada (54%). Quanto à biodegradação, a metanogênese foi a principal via de biodegradação anaeróbia, responsável pelo consumo de 8% do etanol liberado, enquanto a ferroxidação foi responsável pela conversão de 0,3 % de etanol liberado.

A metanogênese na zona saturada foi mais intensa no período de monitoramento onde ocorreu a diminuição da massa dissolvida de etanol. No período (0-455 dias) em que a massa dissolvida de etanol se elevava no meio subterrâneo a produção de metano foi reduzida. Em contrapartida, entre 455-904 dias período com decréscimo na massa de etanol, a produção de metano foi 91% da esperada teoricamente.

Este trabalho destacou a importância das condições hidrológicas locais na infiltração e distribuição do etanol na zona saturada. Portanto, em regiões com significativa pluviosidade e solos permeáveis, a tomada de decisão sobre a escolha de tecnologias de remediação em casos de vazamentos de biocombustíveis, deve levar em consideração a presença de parte do etanol na zona saturada, bem como os impactos decorrentes de sua biodegradação, os quais podem alterar o comportamento dos BTEX dissolvidos no aquífero.

RECOMENDAÇÕES

Com base nas conclusões deste trabalho, recomenda-se:

- a) Ampliação de estudos que considerem diferentes composições granulométricas para avaliar a transferência do etanol para a zona saturada;
- b) Estudos com liberação controlada de misturas contendo menor teor de etanol e significativa variação do nível d' água, com objetivo de avaliar a influência do volume de etanol na dinâmica na zona saturada;
- c) Avaliar a influência do etanol (E85) no comportamento dos BTEX.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 18th Edition, Washington, DC, 1992)

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biocombustíveis**. Disponível em <http://www.anp.gov.br/?id=470>. Acesso em 12 abr. 2015.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP N° de 21.2.2013**. Disponível em [http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2013/fevereiro/ranp%207%20-%202013.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$q=\\$x=\\$nc=5825](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2013/fevereiro/ranp%207%20-%202013.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$q=$x=$nc=5825). Acesso em 05 fev. 2014.

AQUINO, S.F.; CHERNICHARO, C.A.L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10 (2), p. 152-161, 2005.

BEEMAN, R. E.; SUFLITA, J. M. Environmental factors influencing methanogenesis in a shallow anoxic aquifer: a field and laboratory study. **Journal of Industry Biological**, v. 1 (5), 45-57, 1990.

BRASIL. Ministério da Saúde. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Portaria n° 2.914 de 12 de dezembro de 2011**. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em agosto 2015.

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

CAVELHÃO, G.; LAZZARIN, H. S. C.; CORSEUIL, H. X. pH como variável indicadora em águas subterrâneas de vazamentos provenientes de sequestro geológico de carbono. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 20 (2), 452-461, 2015.

CHAPELLE, F. **Ground Water microbiology and geochemistry**. John Wiley & Sons. New York: 424 p., 1993.

CHIARANDA, H. S. **Alterações biogeoquímicas em água subterrâneas impactadas por biodiesel de soja e misturas de diesel/biodiesel (B20)**. Tese de Doutorado. Florianópolis: UFSC / Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, 2011.

CHRISTENSEN, T. H.; BJERG, P. L.; BANWART, S.A.; JAKOBSEN, R. H.; ALBRECHTSEN, G. H. J. Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 45, p. 165-341, 2000.

CIMA. CONSELHO INTERMINISTERIAL DO AÇÚCAR E DO ÁLCOOL. **Resolução N° 1 de 04/03/2015**. Publicado no Diário Oficial em 06/03/2015.

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, 2004.

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

CORSEUIL, H. X.; HUNT, C. S.; DOS SANTOS, R. C. F.; ALVAREZ, P. J. J. The Influence of the Gasoline Oxygenate Ethanol on Aerobic and Anaerobic BTX Biodegradation. **Water Research**, v.32, n.7, p. 2065-2072, 1998.

COSTA, C. C.; CORSEUIL, H. X. Importância do etanol na atenuação natural de águas subterrâneas impactadas por gasolina. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.13, n.3, p. 259 – 265, 2007.

DA SILVA, M. L. B.; Ruiz-Aguilar, G. M. L.; Alvarez, P. J. J. Enhanced anaerobic biodegradation of BTEX-ethanol mixtures in aquifer columns amended with sulfate, chelated ferric iron or nitrate. **Biodegradation.**, v. 16, p. 105-114, 2005.

FARIAS, M. M. F. **Transporte de etanol e compostos monoaromáticos do solo para a água subterrânea**. Dissertação de Mestrado. Florianópolis: UFSC / Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, 2011.

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

FREITAS, J. G.; DOULATYARI, B., MOLSON, J. W., BARKER, J. F. Oxygenated gasoline release in the unsaturated zone, Part 2: Downgradient transport of ethanol and hydrocarbons. **Journal of Contaminant Hydrology**, v.125, p. 70 – 85, 2011.

FREITAS, J. G.; BARKER, J. F. Oxygenated gasoline release in the unsaturated zone, Part 1: Source Zone behavior. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 126, p. 153-166, 2011a.

FREITAS, J. G., BARKER, J. F. Monitoring Lateral Transport of Ethanol and Dissolved Gasoline Compounds in the Capillary Fringe. **Ground Water Monitoring & Remediation**, v.31. n.3, p. 95 – 102, 2011b.

FREITAS, J. G.; BARKER, J. F. Denatured ethanol release into gasoline residuals, Part 1: Source behavior. **Journal of Contaminant Hydrology**, v.148, n.1, p. 67 – 78, 2013a.

FREITAS, J. G.; BARKER, J. F. Denatured ethanol release into gasoline residuals, Part 2: Fate and transport. **Journal of Contaminant Hydrology**, v.148, n.2, p. 79 – 91, 2013b.

HATTORI, S. Syntrophic acetate-oxidizing microbes in methanogenic environments. **Microbes Environmental**, v. 23, n. 2, p. 118 – 127, 2008.

JONES, G.; TALLEY, S. K. The Viscosity of Aqueous Solutions as a Function of the Concentration. II. Potassium Bromide and Potassium Chloride. **Journal of the American Chemical Society**. 1933, 55 (10), 4124-4125.

KAO, C. M.; WANG, C. C. Control of BTEX Migration by Intrinsic Bioremediation at a Gasoline Spill Site. **Water Research**, v. 34, n. 13, p. 3413 – 3423, 2000.

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

- LEE, M. J.; ZINDER, S. H. Hydrogen partial pressures in a thermophilic acetate-oxidizing methanogenic coculture. **Applied & Environmental Microbiology**, v. 54, n. 6, p. 1457 – 1461, 1988.
- LIDE, D. R. (Ed.) **CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet version**. Disponível em <<http://www.hbcpnetbase.com>>, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.
- LOVANH, N.; HUNT, C. S.; ALVAREZ, P. J. J. Effect of ethanol on BTEX biodegradation kinetics: aerobic continuous culture experiments. **Water Research**, v. 36, p. 3739 – 3746, 2002.
- MA, J.; RIXEY, W. G.; ALVAREZ, P. J. J. Increased fermentation activity and persistent methanogenesis in a model aquifer system following source removal of an ethanol blend release. **Water Research**, v.68, p. 479 – 486, 2015.
- MCDOWELL, C.; BUSCHECK, T.; POWERS, S. E. Behavior of Gasoline Pools Following a Denatured Ethanol Spill. **Ground Water**, v.41, n.6, p. 746 – 757, 2003.
- MCDOWELL, C.; 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, 2003.
- MOLSON, J. W.; MOCANU, M. T.; BARKER, J. F. Numerical analysis of buoyancy effects during the dissolution and transport of oxygenated gasoline in groundwater. **Water Resources Research**, v.44, n.W07418, 2008.
- MUALEM, Y. **Hydraulic conductivity of unsaturated soils: prediction and formulas**. In *Methods of Soil Analysis: Part I – Physical and Mineralogical Methods*, 2nd ed. Madison, Wisconsin: Agronomy 9, n. 1, American Society for Agronomy Incorporate, 1986.
- NSTC. National Science and Technology Council. **Interagency Assessment of Oxygenated Fuels**. Washington, Committee on Environment and Natural Resources, 1997.
- OLIVEIRA, E. **Ethanol flushing of gasoline residuals: microscale and field experiments**. Tese de Doutorado. Department of Earth Sciences, University of Waterloo, 1997.

POWERS, S. E.; HUNT, C. S.; HEERMANN, S. E.; CORSEUIL, H. X.; RICE, D.; ALVAREZ, P. J. J. The transport and fate of ethanol and BTEX in groundwater contaminated by gasohol. **Environmental Science & Technology**, v.31, n.1, p. 79 – 123, 2001.

REBOITA, M.S.; GAN, M. A.; DA ROCHA, R. P.; AMBRIZZI, T. Regimes de Precipitação na América do Sul: Uma Revisão Bibliográfica. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 25, n.2, p. 185 – 204, 2010.

SCIORTINO, A., LEIJ, F. J. Numerical Investigation of the Impact of Ethanol on Flow in the Vadose Zone. **Ground Water**, v.50, n.6, p. 883 – 894, 2012.

SCHNEIDER, A. C. **Estudo em tempo real da migração de etanol na zona vadosa em experimento de campo**. Dissertação de Mestrado. Florianópolis: UFSC / Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, 2012.

SILVA, M. L. B.; GOMEZ, D. E.; ALVAREZ, P. J. J. Analytical model for BTEX natural attenuation in the presence of fuel ethanol and its anaerobic metabolite acetate. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 146, p. 1 – 7, 2013.

SPALDING, R. F.; TOSO, M. A.; EXNER, M. E.; HATTAN, G.; HIGGINS, T. M.; SEKELY, A. C.; JENSEN, S. Long-Term Groundwater Monitoring Results at Large, Sudden Denatured Ethanol Releases. **Ground Water Monitoring & Remediation**, v.31, n.3, p. 69 – 81, 2011.

SMITH, L.; MOLSON, J.; MALONEY, K. **Potential Impacts on Groundwater of Pure-Phase Methanol Releases**. University of British Columbia, 2002.

STAFFORD, B. P.; CÁPIRO, N. L.; ALVAREZ, P. J. J.; RIXEY, W. G. Pore Water Characteristics Following a Release of Neat Ethanol onto Pre-existing NAPL. **Ground Water Monitoring & Remediation**, v.29, n.3, p. 93 – 104, 2009.

STUM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic Chemistry**, New York: John Wiley & Sons, 1981.

USDE. UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY. **Ethanol**. Acesso em 22 set. 2013. Disponível em: < <http://www.afdc.energy.gov> >.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Choosing the correct procedure**. Chapter two, 1996.

VÁZQUEZ, G.; ALVAREZ, E.; NAVAZA, J. M. Surface Tension of Alcohol + Water from 20 to 50°C. **Journal of Chemical & Engineering Data**, n. 40, p. 611 – 614, 1995.

WIEDEMEIER, T. H., WILSON, J. T.; KAMPBELL, D. H. **Technical protocol for implementing intrinsic remediation with long-term monitoring for natural attenuation of fuel contamination dissolved in groundwater**. Air Force Center for Environmental Excellence. Texas: Brooks AFB, Revision 0, v.1, 295 p., 1999.

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

YU, S., FREITAS, J. G., UNGER, A. J. A., BARKER, J. F., CHATZIS, J. Simulating the evolution of an ethanol and gasoline source zone within the capillary fringe. **Journal of Contaminant Hydrology**, n.105, p. 1 – 17, 2009.

ZHANG, Y.; KHAN, I. A.; CHEN, X.H.; SPALDING, R. F. Transport and degradation of ethanol in groundwater. **Journal of Contaminant Hydrology**, n. 82, p. 183 – 194, 2006.

**APÊNDICE A – Dados de precipitação e monitoramento do
nível d' água**

Tempo (dias)	Precipitação (mm)	Nível d' água (m)
-51		1,19
-49	16	1,09
-47	24,1	1,01
-44	0,4	1,05
-40	0	1,17
-33	60,9	0,82
-30	0	0,99
-26	0	1,12
-23	0	1,20
-19	0	1,29
-16	0	1,33
-13	0	1,40
-9	0	1,47
-5	1,3	1,52
0	0,5	1,59
2	0	1,61
5	22,6	1,55
9	0	1,56
12	0,8	1,62
16	55,8	1,30
19	51,5	0,93
23	6,1	0,98
26	14,7	1,00
30	20	0,80
37	8,4	1,05
40	10,8	1,12
44	0	1,22

Tempo (dias)	Precipitação (mm)	Nível d' água (m)
47	15,5	1,26
51	2,4	1,30
56	4,3	1,11
58	14,2	1,18
62	3,2	1,18
65	0,2	1,28
72	20,8	1,38
79	65,6	0,95
83	17	0,87
93	40	1,03
96	11,8	1,14
100	13,2	1,09
138	454,7	0,35
142	2,3	0,80
145	1,8	0,94
146	3,9	0,98
147	0,1	1,01
148	0,8	1,03
149	0	1,05
152	17,7	1,10
153	1,8	1,12
154	47,6	1,15
155	12,9	0,73
156	1,7	0,70
161	57,2	0,54
162	3	0,66
163	0	0,75

Tempo (dias)	Precipitação (mm)	Nível d' água (m)
167	20	0,96
170	28,1	0,64
173	64,4	0,54
174	0	
175	6,5	
176	1,1	
177	4,9	0,81
184	76,4	0,39
187	99,6	0,36
190	0	0,75
194	1,3	0,98
197	8,8	1,04
201	16,6	1,13
204	21,2	1,00
208	5,6	1,11
211	0	1,19
215	1,4	1,29
216	0	
217	0	
218	16,1	1,36
223	0,4	1,38
229	17,5	1,42
230	0	
231	0	
232	3,6	
233	0	1,47
236	2,4	1,61

Tempo (dias)	Precipitação (mm)	Nível d' água (m)
237	0	
238	0	
239	0	1,56
243	1,8	1,74
247	12,3	1,53
250	57,2	1,43
251	0	1,06
253	52,1	0,83
257	3,8	0,91
258	0	0,98
259	0	1,02
260	0	1,06
261	0	1,09
264	0	1,19
265	0	1,25
267	0	1,27
269	3,1	1,45
274	15,1	1,34
278	0	1,32
281	0	1,45
285	1,1	1,54
286	10,5	1,55
292	36,2	1,37
295	12,3	1,29
300	35,3	1,06
303	0	1,17
306	1,7	1,24

Tempo (dias)	Precipitação (mm)	Nível d' água (m)
308	1,3	
309	0,4	
310	0	1,31
314	35,8	1,13
320	27,7	1,03
321	0	
324	6,7	1,18
328	62,3	0,61
330	0	0,85
337	138,2	0,41
341	6,1	0,69
343	0	0,89
344	0,6	0,92
345	6,3	0,83
352	65,7	0,56
359	77,4	0,69
362	0	0,91
366	183,7	0,28
369	0	0,68
370	0	0,78
371	0	0,85
373	5,9	0,87
376	0	1,00
377	14,6	0,96
378	0	0,93
380	0,1	1,04
383	4,7	1,11

Tempo (dias)	Precipitação (mm)	Nível d' água (m)
387	0	1,25
391	6,2	
392	0	
401	32,2	1,27
404	3	1,27
408	33,6	1,29
411	0	1,29
414	4,2	1,37
422	1,9	1,55
425	1,1	1,61
429	6,5	1,68
436	44,5	1,52
439	4,4	1,55
446	20	1,67
450	3,6	1,68
453	3,1	1,72
461	80,1	1,60
510	329,7	1,13
513	0	1,24
516	0	1,33
523	32,3	1,36
527	17,5	1,40
534	1	1,51
538	34,3	1,50
541	23,2	1,37
544	2	1,42
551	0	1,56

Tempo (dias)	Precipitação (mm)	Nível d' água (m)
555	3,8	1,72
558	0	1,76
561	17,8	1,82
565	7,3	1,86
569	0,2	1,91
572	0	1,95
575	7,5	2,06
579	18,3	1,99
583	4,5	2,00
590	0,8	2,06
593	0,5	2,09
597	1,3	2,05
602	0,1	1,95
604	0,1	1,94
607	3	1,92
611	0	1,83
614	0	1,91
618	7,8	1,93
621	4,6	1,90
622	0	1,89
624	6	1,89
628	50	1,28
631	0,2	1,34
636	42,9	1,06
644	5,2	1,24
645	0	1,27
646	0	1,30

Tempo (dias)	Precipitação (mm)	Nível d' água (m)
650	8,8	1,22
656	16,2	1,09
660	0	1,25
677	35,2	1,47
681	0,1	1,53
687	41,2	1,24
694	29,5	0,77
698	0	1,05
702	0	1,19
705	0	1,27
709	0,5	1,34
712	0	1,40
715	0	1,64
719	0,9	1,65
722	18,4	1,42
726	0	1,44
729	0	1,50
734	16,5	1,41
736	4,2	1,37
740	0	1,43
743	4,3	1,52
747	14,3	1,45
750	1,5	1,54
754	19,1	1,56
757	4,1	1,53
761	0,6	1,50
762	0	1,52

Tempo (dias)	Precipitação (mm)	Nível d' água (m)
768	33,8	1,32
772	0	1,44
775	29,2	1,51
778	1,3	1,35
783	4,2	1,38
785	0	1,47
789	2,6	1,49
790	0	
791	0	
792	2,4	
796	4	1,66
803	71,2	0,96
804	0	
805	0	
806	0	1,12
810	1,3	1,26
813	1,5	1,36
817	5,9	1,43
820	0	1,51
824	0	1,62
827	9,3	1,68
831	6,8	1,74
833	0,6	1,75
880	122,7	2,06
891	136,5	1,17
897	2,2	1,35
901	24,9	1,48

Tempo (dias)	Precipitação (mm)	Nível d' água (m)
904	0	1,40
908	16,7	0,55
926	252,1	0,56
929	4,8	0,83
932	4,3	1,02
936	4,6	1,08
943	66,1	0,91
946	62,6	0,51
950	0,6	0,93
953	0	1,09
957	0	1,26
961	0	1,31
964	2	1,40
967		1,45
971		1,50
978	19,81	1,61
981	0	1,81
985	22,35	1,68
988	0	1,66
992	0	1,70

Fonte: desenvolvido pelo autor.

Obs: As lacunas em branco indicam ausência de dados.

APÊNDICE B – Concentração de etanol e brometo a 2,2 m da fonte (P10)

Tempo (dias)	Nível 2 m		Nível 3 m		Nível 4 m		Nível 5 m	
	Etanol	Brometo	Etanol	Brometo	Etanol	Brometo	Etanol	Brometo
1	0,50	0,05	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
2	0,50	0,05	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
5	11,00	0,03	3,29	0,05	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
6	13,80	0,04	3,38	0,05	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
7	15,04	0,06	3,35	0,05	3,22	0,05	2,75	0,05
13	17,08	0,05	25,12	0,05	4,11	0,04	1,62	0,03
20	6,13	0,05	8,77	0,06	2,96	0,04	0,50	0,14
27	400,82	6,78	281,78	0,42	27,43	0,06	0,50	0,05
35	N.A.	23,54	N.A.	9,23	N.A.	1,97	N.A.	0,05
42	4.681,64	46,60	3.893,44	24,18	334,78	2,29	6,98	0,04
61	9.156,88	51,11	5.460,26	40,08	899,79	5,54	15,87	0,30
83	7.309,79	52,90	5.513,86	48,92	626,19	12,36	0,50	2,25

Fonte: desenvolvido pelo autor.

Obs: Concentrações em mg/L. N.A. = não analisado.

APÊNDICE C– Massa dissolvida (M_d)/massa liberada (M) de etanol e do traçador (brometo) na zona saturada por nível de monitoramento

Composto	Níveis	Massa Dissolvida (M _d)/Massa liberada (M) em %							
		Tempo (dias)							
		1	7	13	20	83	258	455	904
Etanol	N2	0,10	1,67	2,24	9,64	15,81	4,11	0,47	0,01
	N3+N4+N5+N6	N.A.	0,38	1,28	3,20	7,33	21,79	37,52	6,71
Total	Todos	0,10	2,04	3,52	12,84	23,14	25,89	38,00	6,72
Brometo	N2	0,02	0,52	0,70	8,85	52,53	19,08	1,87	0,41
	N3+N4+N5+N6	N.A.	0,74	0,24	0,92	29,39	41,01	76,86	82,35
Total	Todos	0,02	1,26	0,93	9,77	81,93	60,09	78,73	82,77

Fonte: desenvolvido pelo autor.

Obs: N.A. = não analisado. Os dados de 27, 35, 42 e 61 dias não foram utilizados devido à presença de concentrações de BTEX superiores àquelas de solubilidade de cada composto mesmo considerando o efeito cossolvência.

**APÊNDICE D– Dados de concentração das plumas verticais das
seções A-B e B-C de etanol, brometo, acetato, metano e
ORP após 83 dias da liberação de E85**

Poço	Dist. X (m)	Prof. Y (m)	Etanol (mg/L)	Brometo (mg/L)	Acetato (mg/L)	Metano (mg/L)	ORP (mV)
P2	-1,0	-2	16,84	2,05	10,49	0,03	-60
	-1,0	-3	9,86	1,96	3,07	0,03	-72
	-1,0	-4	5,35	0,05	0,50	0,03	33
	-1,0	-5	0,50	0,05	0,50	0,03	126
	-1,0	-6	0,50	0,05	0,50	0,03	145
F	0,0	-2	3.965,34	57,20	147,00	0,12	-86
	0,0	-3	97,42	2,06	0,72	0,52	-38
	0,0	-4	111,92	1,99	0,67	0,04	100
	0,0	-5	105,71	0,05	0,50	0,04	204
	0,0	-6	96,56	1,94	0,50	0,04	187
P7	1,0	-2	2.377,31	36,59	215,08	0,07	-7
	1,0	-3	1.023,23	49,74	205,41	0,11	-48
	1,0	-4	5,49	2,73	13,98	0,03	-51
	1,0	-5	0,50	1,93	0,50	0,03	48
	1,0	-6	0,50	1,94	0,50	0,03	96
P10	2,2	-2	7.309,79	52,90	305,89	1,04	-102
	2,2	-3	5.513,86	48,92	259,45	0,44	-90
	2,2	-4	626,19	12,36	218,38	0,06	-87
	2,2	-5	0,50	2,25	2,30	0,02	-49
	2,2	-6	0,50	0,05	0,50	0,02	-15
P18	6,3	-2	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A
	6,3	-3	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A
	6,3	-4	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A
	6,3	-5	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A
	6,3	-6	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A

	9,8	-2	N.A.	N.A	N.A	N.A	N.A
	9,8	-3	N.A.	N.A	N.A	N.A	N.A
P23	9,8	-4	N.A.	N.A	N.A	N.A	N.A
	9,8	-5	N.A.	N.A	N.A	N.A	N.A
	9,8	-6	N.A.	N.A	N.A	N.A	N.A
	13,9	-2	N.A.	N.A	N.A	N.A	N.A
	13,9	-3	N.A.	N.A	N.A	N.A	N.A
P28	13,9	-4	N.A.	N.A	N.A	N.A	N.A
	13,9	-5	N.A.	N.A	N.A	N.A	N.A
	13,9	-6	N.A.	N.A	N.A	N.A	N.A
	18,0	-2	N.A.	N.A	N.A	N.A	N.A
	18,0	-3	N.A.	N.A	N.A	N.A	N.A
P33	18,0	-4	N.A.	N.A	N.A	N.A	N.A
	18,0	-5	N.A.	N.A	N.A	N.A	N.A
	18,0	-6	N.A.	N.A	N.A	N.A	N.A

Fonte: desenvolvido pelo autor.

Obs. N.A. = não analisado.

APÊNDICE E– Dados de concentração das plumas verticais das seções A-B e B-C de etanol, brometo, acetato, metano e ORP após 455 dias da liberação de E85

Poço	Dist. X (m)	Prof. Y (m)	Etanol (mg/L)	Brometo (mg/L)	Acetato (mg/L)	Metano (mg/L)	ORP (mV)
P2	-1,0	-2	9,50	0,07	3,25	0,91	126
	-1,0	-3	0,50	0,08	2,00	0,08	10
	-1,0	-4	0,50	0,00	0,50	0,05	140
	-1,0	-5	0,50	0,00	0,50	0,05	130
	-1,0	-6	0,50	0,05	0,50	0,05	118
F	0,0	-2	4,00	0,05	0,50	0,13	72
	0,0	-3	0,50	0,05	0,50	N.A.	N.A.
	0,0	-4	4,23	0,05	0,50	0,07	184
	0,0	-5	3,36	0,05	1,92	0,06	183
	0,0	-6	4,53	0,05	5,16	0,08	174
P7	1,0	-2	1.256,91	17,19	77,94	6,15	26
	1,0	-3	560,82	14,85	90,95	24,57	1
	1,0	-4	2,31	0,05	0,50	0,23	74
	1,0	-5	0,77	0,05	0,50	0,03	65
	1,0	-6	12,21	0,09	2,14	0,18	35
P10	2,2	-2	800,42	38,01	138,48	7,60	-45
	2,2	-3	6.246,69	74,02	204,76	19,37	-7
	2,2	-4	18,56	0,33	2,92	4,02	-29
	2,2	-5	4,77	0,05	3,23	0,34	25
	2,2	-6	5,04	0,05	1,62	0,25	14
P18	6,3	-2	1,22	0,05	0,50	0,03	108
	6,3	-3	150,64	6,07	188,17	7,97	-14
	6,3	-4	17,11	4,32	124,47	18,52	15
	6,3	-5	0,62	0,44	9,93	1,13	11
	6,3	-6	1,99	0,11	0,50	0,06	98
P23	9,8	-2	0,50	N.A.	0,50	0,04	79

	9,8	-3	4,33	0,05	0,50	0,10	33
	9,8	-4	669,50	70,04	99,51	6,08	2
	9,8	-5	1.379,56	9,46	142,52	2,14	-6
	9,8	-6	1,61	0,33	3,92	0,02	12
	13,9	-2	0,50	N.A.	0,50	0,03	94
	13,9	-3	0,50	0,08	1,99	0,03	11
P28	13,9	-4	0,45	0,24	1,73	0,05	-15
	13,9	-5	1.764,93	24,58	137,63	0,34	-64
	13,9	-6	2,06	0,05	0,50	0,05	38
	18,0	-2	0,50	0,05	0,95	0,03	90
	18,0	-3	0,50	0,05	0,57	0,03	74
P33	18,0	-4	0,50	0,05	0,50	0,03	48
	18,0	-5	2,40	0,86	44,18	0,01	-8
	18,0	-6	0,50	0,05	1,26	0,03	104

Fonte: desenvolvido pelo autor.

Obs. N.A. = não analisado.

**APÊNDICE F – Dados de concentração das plumas verticais
das seções A-B e B-C de etanol, brometo, acetato, metano e
ORP após 904 dias da liberação de E85**

Poço	Dist. X (m)	Prof. Y (m)	Etanol (mg/L)	Brometo (mg/L)	Acetato mg/L)	Metano (mg/L)	ORP (mV)
P2	-1,0	-2	0,54	0,05	0,50	0,14	54
	-1,0	-3	0,50	0,05	0,73	0,03	64
	-1,0	-4	0,50	0,05	1,43	0,01	168
	-1,0	-5	0,50	0,05	0,50	0,01	158
	-1,0	-6	0,50	0,05	0,66	0,01	165
F	0,0	-2	0,50	0,05	1,68	0,01	107
	0,0	-3	0,50	0,05	1,81	0,01	87
	0,0	-4	0,50	0,05	6,57	0,01	49
	0,0	-5	0,50	0,05	2,23	0,01	94
	0,0	-6	0,50	0,05	0,50	0,01	103
P7	1,0	-2	0,58	0,15	3,73	1,24	21
	1,0	-3	0,76	0,24	1,55	2,94	12
	1,0	-4	0,50	0,05	0,69	0,02	154
	1,0	-5	0,50	0,05	0,50	0,01	157
	1,0	-6	0,50	0,05	0,50	0,01	148
P10	2,2	-2	1,18	1,08	2,51	9,56	-20
	2,2	-3	1,75	1,08	0,63	16,02	-39
	2,2	-4	0,50	0,04	0,50	0,88	5
	2,2	-5	0,50	0,05	0,50	0,07	88
	2,2	-6	0,50	0,05	0,50	0,06	93
P18	6,3	-2	0,17	0,05	0,50	0,88	66
	6,3	-3	1,31	1,32	0,49	11,31	-29
	6,3	-4	2,02	0,61	0,50	8,69	-41
	6,3	-5	0,50	0,07	0,50	0,35	54
	6,3	-6	0,50	0,05	0,50	0,10	86

	9,8	-2	0,50	0,05	0,50	0,04	80
	9,8	-3	0,50	0,07	0,50	16,65	-9
P23	9,8	-4	5,68	12,06	41,17	27,93	-93
	9,8	-5	6,96	5,81	49,23	18,90	-64
	9,8	-6	0,47	0,05	0,50	0,34	-5
	13,9	-2	0,50	0,09	0,50	0,04	216
	13,9	-3	0,50	0,06	2,05	1,74	71
P28	13,9	-4	0,50	0,35	0,50	11,77	37
	13,9	-5	1.207,30	91,74	293,23	13,00	4
	13,9	-6	1,97	1,05	10,88	5,29	-25
	18,0	-2	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
	18,0	-3	0,50	0,05	0,50	0,01	124
P33	18,0	-4	0,50	0,07	0,50	0,01	75
	18,0	-5	3,19	5,67	75,65	2,35	7
	18,0	-6	0,50	0,10	0,50	0,01	20

Fonte: desenvolvido pelo autor.

Obs. N.A. = não analisado.

**APÊNDICE G – Dados de concentração das plumas verticais da
seção D-E de etanol, brometo, acetato, metano e ORP após
455 dias da liberação de E85**

Poço	Dist. X (m)	Prof. Y (m)	Etanol (mg/L)	Brometo (mg/L)	Acetato (mg/L)	Metano (mg/L)	ORP (mV)
P22	0,0	-2	1,19	0,25	0,85	0,05	182
	0,0	-3	565,10	23,38	298,14	2,63	1
	0,0	-4	2.973,26	27,67	290,92	4,26	33
	0,0	-5	2,87	0,14	0,50	0,02	110
	0,0	-6	0,90	0,08	0,50	0,05	95
P23	2,0	-2	0,39	0,06	0,50	0,04	79
	2,0	-3	4,34	0,50	0,50	0,10	33
	2,0	-4	669,50	70,04	99,51	6,08	2
	2,0	-5	1.379,56	9,46	142,52	2,14	-6
	2,0	-6	1,61	0,33	3,92	0,02	12
P24	4,0	-2	1,14	0,50	3,86	0,05	70
	4,0	-3	0,16	0,05	0,50	1,22	-48
	4,0	-4	0,50	3,11	48,96	1,54	-120
	4,0	-5	0,50	2,71	2,55	0,46	-64
	4,0	-6	401,23	4,17	203,40	0,22	-91
P25	6,0	-2	0,64	0,50	0,50	0,05	78
	6,0	-3	0,50	0,05	0,50	0,05	-36
	6,0	-4	29,01	9,69	146,63	0,24	-112
	6,0	-5	2.484,69	45,29	261,55	0,38	-70
	6,0	-6	6,76	0,61	41,23	0,34	-97
P26	8,0	-2	0,50	0,05	0,50	0,05	138
	8,0	-3	0,06	0,50	0,50	0,05	58
	8,0	-4	0,50	0,44	0,50	0,42	62
	8,0	-5	0,50	1,24	0,50	1,15	-25
	8,0	-6	26,50	3,33	73,30	0,12	-100

Fonte: desenvolvido pelo autor. N.A. = não analisado.

**APÊNDICE H – Dados de concentração das plumas verticais da
seção D-E de etanol, brometo, acetato, metano e ORP após
904 dias da liberação de E85**

Poço	Dist. X (m)	Prof. Y (m)	Etanol (mg/L)	Brometo (mg/L)	Acetato (mg/L)	Metano (mg/L)	ORP (mV)
P22	0,0	-2	0,50	0,50	0,50	0,12	51
	0,0	-3	2,31	1,29	0,93	20,49	-87
	0,0	-4	2,56	2,19	17,19	23,51	-71
	0,0	-5	0,50	0,05	0,50	0,13	50
	0,0	-6	0,50	0,05	0,77	0,12	64
P23	2,0	-2	0,50	0,50	0,50	0,04	80
	2,0	-3	0,50	0,07	0,50	16,65	-9
	2,0	-4	5,68	12,06	41,17	27,93	-93
	2,0	-5	6,96	5,81	49,23	18,90	-64
	2,0	-6	0,50	0,05	0,50	0,34	-5
P24	4,0	-2	0,50	0,12	0,50	0,13	122
	4,0	-3	0,50	0,09	2,91	4,51	29
	4,0	-4	0,50	4,61	50,79	11,76	-79
	4,0	-5	3,86	15,78	89,13	19,78	-50
	4,0	-6	0,50	0,76	0,50	8,93	-1
P25	6,0	-2	0,50	0,18	0,50	0,96	-5
	6,0	-3	0,50	0,50	1,06	17,59	11
	6,0	-4	0,50	10,86	89,17	22,39	-67
	6,0	-5	5,18	23,34	333,21	12,53	-31
	6,0	-6	11,17	23,34	333,69	18,97	-34
P26	8,0	-2	0,50	0,05	0,50	0,16	88
	8,0	-3	0,50	0,05	0,50	1,53	4
	8,0	-4	0,50	4,19	5,14	17,31	-27
	8,0	-5	0,50	5,86	14,95	10,74	-75
	8,0	-6	15,13	21,02	126,91	32,47	-61

Fonte: desenvolvido pelo autor. N.A. = não analisado.

**ANEXO A – Artigo submetido à Revista Brasileira de Recursos
Hídricos**

Impactos de derramamentos de etanol em águas subterrâneas – Experimento de campo

RESUMO

O aumento mundial da utilização do etanol como combustível puro ou misturado com a gasolina tem causado preocupações quanto aos possíveis impactos que possam ser causados em casos de derramamentos. Um dos pontos críticos debatidos está associado à infiltração e distribuição do etanol na subsuperfície. Um experimento de campo com a liberação de 200 L de uma mistura contendo 85% (v/v) de etanol e 15% (v/v) de gasolina (E85) na zona não saturada a 1,60 m do nível freático foi realizado em Florianópolis com o objetivo de investigar a transferência de etanol para a zona saturada em região com elevados índices pluviométricos e significativa variação do nível d' água. Amostras de etanol, brometo (usado como traçador), acetado e metano foram coletas em diferentes profundidades durante 3 anos. A ocorrência de precipitações intensas e a conseqüente variação do nível d' água influenciaram diretamente na migração do etanol e brometo da zona vadosa para a zona saturada, acelerando o processo de dissolução destes compostos, ocasionando significativa transferência de massa dissolvida de etanol e brometo para a zona saturada. A presença do etanol e dos subprodutos metabólicos da sua biodegradação, em até 6 m de profundidade e a 18 m da fonte após 3 anos, demonstrou a migração vertical e horizontal do álcool. Estes resultados indicam que em locais com elevados índices pluviométricos e variações significativas do nível d' água o etanol tende a migrar para a zona saturada, estando assim presente concomitantemente na pluma de contaminação com os compostos monoaromáticos, alvos dos processos de remediação. Desta forma, em casos de derramamentos subsuperficiais, os impactos causados pela presença de etanol na água subterrânea podem ser completamente diferentes aos observados em regiões de menores índices pluviométricos.

Palavras-chave: Derramamentos, etanol, águas subterrâneas, experimento de campo.

1 INTRODUÇÃO

2
3 O etanol tem sido utilizado
4 como combustível em diversos
5 países, principalmente misturado à
6 gasolina, com o intuito de reduzir
7 a emissão dos poluentes e a
8 dependência do petróleo. Nos
9 Estados Unidos, 95% da gasolina
10 consumida atualmente possuem,
11 no mínimo, 10% de etanol,
12 combustível conhecido como E10
13 (USDE, 2013). Neste país, a
14 mistura E85 (51 a 83% de etanol
15 com gasolina) ainda é incipiente,
16 mas pode ter sua demanda
17 incrementada com as vendas de
18 veículos de combustível duplo ou
19 *flex (flexible-fuel vehicle)*. No Brasil, o
20 etanol hidratado já é utilizado
21 como combustível desde 1978 e a
22 gasolina brasileira contém uma
23 mistura entre 20 a 27% de etanol
24 (CIMA, 2015). O armazenamento
25 simultâneo destes combustíveis em
26 terminais de distribuição e postos
27 pode levar a ocorrência de
28 vazamentos de etanol puro e
29 gasolina. Desta forma, estudos
30 sobre o comportamento de
31 misturas etanol/gasolina podem
32 auxiliar os profissionais da área
33 ambiental na investigação de
34 passivos e na busca das soluções
35 mais adequadas de recuperação das
36 áreas impactadas.

37 O comportamento do
38 etanol em subsuperfície tem sido
39 estudado com liberações
40 controladas em escala laboratorial
41 e experimento de campo. Em
42 escala laboratorial, sem a variação
43 do nível d' água, o etanol
44 permaneceu retido
45 predominantemente na franja
46 capilar, com transporte reduzido
47 para a zona saturada (CÁPIRO *et al.*,
48 2007; STAFFORD *et al.*, 2009;
49 MCDOWELL & POWERS, 2003;
50 MCDOWELL *et al.*, 2003; YU *et al.*,
51 2009). A flutuabilidade do
52 etanol no meio aquoso, decorrente
53 do equilíbrio entre a força
54 gravitacional e a força de empuxo
55 que atuam sobre o álcool, é
56 apontada como razão para a
57 permanência do etanol na franja
58 capilar (CÁPIRO *et al.*, 2007;
59 STAFFORD *et al.*, 2009; e YU *et al.*,
60 2009). Além disso, Molson *et al.*
61 (2008) destacaram os efeitos da
62 densidade como responsáveis pela
63 ascensão das plumas dos
64 compostos oxigenados da gasolina.
65 No entanto, com a simulação da
66 ocorrência de precipitações em
67 laboratório, McDowell & Powers
68 (2003) constataram que houve
69 migração do etanol para a zona
70 saturada. As condições
71 hidrológicas também foram
72 apontadas como responsáveis pela
73 migração do etanol, próximo à

1 fonte, para a zona saturada em
2 escala laboratorial (STAFFORD *et*
3 *al.*, 2009).

4 Em experimento de campo
5 no Canadá, com liberação de 184
6 L de E95, o etanol permaneceu
7 predominantemente na franja
8 capilar (FREITAS & BARKER,
9 2013a), e sua migração para a zona
10 saturada foi muito reduzida.
11 Durante o processo de infiltração,
12 o etanol em contato com a franja
13 capilar reduz a tensão interfacial
14 água/fase não aquosa (LNAPL –
15 *Light Non-Aqueous Phase Liquid*),
16 facilitando a transferência dos
17 compostos da gasolina para a água
18 subterrânea (MCDOWELL &
19 POWERS, 2003). Caso o etanol
20 não migre para a água subterrânea,
21 os impactos serão mínimos no
22 transporte e destino dos
23 hidrocarbonetos na zona saturada
24 (FREITAS & BARKER, 2013b).
25 No caso de migração do etanol
26 para a zona saturada, o etanol
27 pode aumentar a solubilidade dos
28 compostos aromáticos BTEX
29 (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno,
30 Xilenos), por meio do efeito
31 conhecido como cossolvência
32 (CORSEUIL *et al.*, 2004). Além
33 disso, a biodegradação do etanol é
34 preferencial em relação a aqueles
35 compostos, resultando em plumas
36 mais longas dos mesmos na
37 gasolina (CORSEUIL *et al.*, 2011)
38 e, possivelmente, aumentando o

39 risco à saúde humana. Assim, é
40 importante que se aprofunde o
41 conhecimento sobre o processo de
42 infiltração de etanol da zona
43 vadosa para a zona saturada, pois
44 sua presença interfere no
45 comportamento de compostos
46 solúveis e tóxicos da gasolina
47 (BTEX), influenciando nas
48 estratégias de avaliação de passivos
49 ambientais e remediação das áreas.

50 Este trabalho tem como
51 objetivo investigar a transferência
52 de etanol para a zona saturada em
53 região com elevados índices
54 pluviométricos os quais ocorrem
55 frequentemente no Brasil, e que
56 podem causar alterações
57 significativas na transferência de
58 etanol da zona vadosa para a zona
59 saturada em casos de
60 derramamentos subsuperficiais.

61

62 MATERIAIS E MÉTODOS

63

64 O experimento foi
65 realizado na Fazenda Experimental
66 da Ressacada, pertencente à
67 Universidade Federal de Santa
68 Catarina, no sul de
69 Florianópolis/SC, com
70 coordenadas geográficas (*Datum*
71 Horizontal WGS84) S 27° 30' / W
72 48° 30'. A área é composta por
73 aquífero livre, cujo fluxo
74 preferencial é no sentido NW
75 (noroeste) – SE (sudeste). A
76 análise granulométrica da zona não

1 saturada do experimento do E85
2 (85%v/v etanol e 15% v/v
3 gasolina) indicou 3,45% de argila,
4 3,50% de silte e 93,05% de areia,
5 sendo o solo classificado como
6 arenoso, cuja condutividade
7 hidráulica é de $9,25 \times 10^{-4}$ cm/s
8 (SCHNEIDER, 2012). O solo da
9 zona saturada também é
10 classificado como arenoso, com
11 91% de areia, 4% de silte e 5% de
12 argila (CORSEUIL *et al.*, 2011),
13 com condutividade hidráulica de
14 $4,25 \times 10^{-4}$ cm/s, porosidade
15 efetiva entre 18 a 20%, situando-se
16 a velocidade de fluxo da água
17 subterrânea (zona saturada) entre
18 5,2 a 6,2 m/ano (COSTA, 2007).

19 Em 08 de setembro de
20 2010 foi liberada uma solução, na
21 zona não saturada do aquífero,
22 contendo 2,5 kg de brometo de
23 potássio e 200 L de etanol E85
24 (85% v/v de etanol e 15% v/v de
25 gasolina) em uma cavidade de 1,0
26 de comprimento x 1,5 m de
27 largura x 0,25 m de profundidade.
28 O nível do lençol freático estava
29 em 1,60 m abaixo da superfície do
30 solo no momento da liberação do
31 combustível. Com o objetivo de
32 evitar a volatilização durante a
33 infiltração, após a liberação, a área
34 experimental foi coberta com lona
35 plástica. Os dados diários de
36 precipitação incidentes na área do
37 experimento foram obtidos junto à

38 Base Aérea de Florianópolis,
39 enquanto o monitoramento do
40 nível d' água foi realizado
41 semanalmente no piezômetro PM-
42 01 próximo à área (Figura 1A) pelo
43 laboratório de Remediação de
44 Águas Subterrâneas da (REMA).

45 Nos primeiros 30 dias após
46 a liberação do produto, a migração
47 do etanol na zona vadosa foi
48 investigada em 4 profundidades
49 (0,6 m; 0,9 m; 1,2m e 1,5 m) por
50 Schneider (2012). A análise da
51 migração na zona saturada
52 também se iniciou na mesma data
53 e se estendeu até dezembro/2013.
54 Neste período foram realizadas 15
55 coletas de amostras nos 50 poços
56 de monitoramento (Figura 1A) em
57 5 níveis (2 m, 3m, 4m, 5m e 6m de
58 profundidade em relação à cota do
59 terreno) em 1, 2, 5, 6, 7, 13, 20, 27,
60 35, 42, 61, 83, 259, 455 e 904 dias
61 após a liberação de E85.
62 Considerando que a variação do
63 lençol freático situou-se entre 0,28
64 m e 2,08 m (Figura 1B) e que o
65 nível 2 m é o mais próximo à
66 franja capilar, todas as coletas
67 realizadas nesta profundidade
68 ocorreram na zona saturada,
69 exceto a coleta aos 904 dias, onde
70 o nível do lençol atingiu 2,06 m. A
71 metodologia de coleta de amostras
72 de água subterrânea e métodos de
73 análises para os compostos
74 aromáticos, etanol e subprodutos

1 metabólicos estão detalhados por
2 Corseuil *et al.* (2011). As análises
3 químicas foram realizadas no
4 laboratório de Remediação de
5 Águas Subterrâneas da (REMA),
6 pertencente à Universidade
7 Federal de Santa Catarina (UFSC).

8 O software *Surfer 8.0* foi
9 empregado para representar a
10 distribuição espacial das plumas
11 dos compostos químicos a fim de
12 auxiliar na compreensão do
13 transporte e migração dos
14 compostos de interesse na água
15 subterrânea (zona saturada). Para
16 as plumas verticais do experimento
17 com E85 foi adotada a seção
18 transversal AB para 83 dias após a
19 liberação, e as seções AB e BC
20 para os períodos de 455 e 904 dias
21 (Figura 1A), respectivamente.
22 Estas seções englobam os poços
23 P2, PF, P10, P18, P23, P28 e P33,
24 os quais apresentaram as maiores
25 concentrações dos compostos
26 etanol e brometo durante o
27 experimento. A escolha de duas
28 seções para acompanhamento do
29 fluxo subterrâneo foi necessária
30 devido ao deslocamento das
31 plumas (etanol e brometo), a partir
32 da região da fonte, não ter seguido
33 a direção preferencial do fluxo d'
34 água. A presença de uma pequena
35 matriz argilosa na região da fonte
36 (dados não apresentados) desviou
37 o fluxo d' água da linha central
38 para a direção dos poços P10 e

39 P18. (Figura 1A). Os limites das
40 plumas de etanol e brometo foram
41 de 1 mg/L, de acetato, 3 mg/L
42 (Corseuil *et al.*, 2011) e de metano,
43 2 mg/L (WIEDEMEIER *et al.*,
44 1999). Embora o primeiro nível de
45 monitoramento da zona saturada
46 esteja a 2 m de profundidade
47 (Figura 1B), o limite superior das
48 plumas foi estipulado com base no
49 nível d' água na época das coletas
50 (0,90; 1,40 e 1,30 m), portanto, os
51 resultados das plumas, entre o
52 nível do lençol (N.A.) e o nível 2
53 m, referem-se às interpolações
54 baseadas na concentração do nível
55 2 m e não incluem concentrações
56 na franja capilar.

57 O cálculo da massa
58 dissolvida na água subterrânea dos
59 compostos químicos
60 complementou os resultados da
61 distribuição espacial das plumas
62 com a quantificação da massa
63 dissolvida dos compostos (etanol e
64 brometo) que atingiu a zona
65 saturada. Os percentuais entre a
66 massa dissolvida de etanol e
67 brometo e a massa total liberada
68 de cada composto permitem
69 avaliar a transferência de massa de
70 ambos até a zona saturada ao
71 longo do tempo, bem como
72 verificar em quais níveis de
73 profundidade houve maior
74 quantidade dos mesmos. A
75 estimativa de massa das plumas
76 dissolvidas na água subterrânea foi

1 realizada por meio de interpolação
2 matemática com o método da
3 mínima curvatura (CORSEUIL *et*
4 *al.*, 2011), com 5 áreas de
5 influência correspondentes à
6 espessura da pluma para cada nível
7 (2, 3, 4, 5 e 6 m). A disposição dos
8 poços de monitoramento, assim
9 como o limite da área interpolada,
10 está apresentada na Figura 1A.
11 Para a avaliação da transferência
12 de massa foi utilizada a razão entre
13 massa dissolvida (M_d) em um
14 tempo t e a massa liberada do
15 composto no início do
16 experimento (M). As perdas
17 relativas à volatilização do
18 composto não foram consideradas
19 na estimativa de massa, pois foram
20 descritas como insignificativa por
21 Freitas & Barker (2013b) na
22 liberação de E95 devido à baixa
23 constante de Henry do etanol, e
24 aos baixos valores encontrados nas
25 amostras de gases.

26 RESULTADOS E DISCUSSÃO 27

28 O regime pluviométrico é
29 um dos fatores determinantes no
30 comportamento do nível d' água
31 de aquíferos livres e rasos,
32 classificação à qual pertence o
33 aquífero situado na Fazenda
34 Experimental da Ressacada, local
35 do experimento de campo com
36 combustível E85. Na área
37 experimental da Ressacada, as

38 elevações do nível d' água
39 ocorreram imediatamente depois
40 de significativas precipitações
41 sucessivas (Figura 2). Entre os dias
42 16 e 19, após a liberação de E85,
43 ocorreram precipitações de 107
44 mm causando a elevação do nível
45 d' água em 0,72 m. Da mesma
46 forma, entre 243 e 253 dias,
47 precipitações de 122 mm
48 resultaram na elevação do nível d'
49 água em 0,90 m. Por outro lado, o
50 período entre 541 e 631 dias após
51 o início do experimento foi aquele
52 com menor incidência de chuva, e
53 quando o nível d' água atingiu as
54 maiores profundidades. Estes
55 dados indicam que os índices
56 pluviométricos influenciaram
57 significativamente o
58 comportamento do nível d' água
59 na área experimental.

60 A variação do nível d'
61 água pode influenciar o aumento
62 de concentração de etanol na zona
63 saturada (FREITAS *et al.*, 2011).
64 No experimento com liberação do
65 E85 na Fazenda da Ressacada, nos
66 primeiros 600 dias de
67 monitoramento, o nível d' água
68 apresentou variação de até 1,80 m
69 (Figura 2) considerando a maior
70 elevação registrada em 366 dias e o
71 maior rebaixamento em 593 dias,
72 com destaque para as elevações do
73 nível água imediatamente após a
74 ocorrência de precipitação. Para

1 análise do comportamento do
2 etanol na zona saturada,
3 inicialmente foram consideradas as
4 concentrações deste composto em
5 um poço a 2,20 m da fonte (P10 –
6 Figura 1A). Após a liberação do
7 combustível E85 enquanto o nível
8 d' água permaneceu praticamente
9 estável, as concentrações de etanol
10 e brometo na zona saturada
11 permaneceram baixas (Figura 3).
12 No período entre 12 a 30 dias
13 houve elevação de 0,72 m do nível
14 d' água, com correspondente
15 aumento da concentração de
16 etanol de 17 mg/L (12 dias) para
17 4.680 mg/L (42 dias) e de
18 brometo, de 0,05 mg/L (12 dias)
19 para 46,6 mg/L (42 dias) no nível
20 2m (Figura 03). A influência da
21 elevação do nível d' água no
22 aumento da concentração de
23 etanol e brometo na zona saturada
24 foi mais intensa nas profundidades
25 2, 3 e 4 m durante os primeiros
26 dias após a liberação. A infiltração
27 do etanol na zona saturada está em
28 consonância com a diminuição das
29 frações de etanol na zona vadosa
30 em todas as profundidades (0,6;
31 0,9; 1,2 e 1,5 m) observada por
32 Schneider (2012) no mesmo
33 período. Com o nível do lençol
34 freático elevado no período
35 subsequente (30 a 100 dias) em
36 relação ao período da liberação, as
37 significativas concentrações de
38 etanol (e brometo) nos níveis de

39 monitoramento 2, 3 e 4 m
40 destacam a sua presença na zona
41 saturada. Estes resultados
42 demonstram que a elevação do
43 nível d' água intensificou a
44 infiltração do etanol da zona
45 vadosa para a zona saturada em
46 um poço próximo à fonte. Além
47 disso, o uso de um traçador,
48 composto recalcitrante, o qual
49 apresentou resultados equivalentes
50 ao etanol em relação à migração
51 para a zona saturada no período
52 avaliado (0-100 dias), atestou a
53 influência da recarga neste
54 processo.

55 A razão percentual entre a
56 massa dissolvida (M_d) e a massa
57 total liberada (M) de etanol e do
58 brometo foi utilizada para
59 quantificar a presença destes
60 compostos na zona saturada ao
61 longo do tempo. Após a elevação
62 do nível d' água de 0,72 m
63 ocorrida após 30 dias do início do
64 experimento, as maiores massas de
65 etanol e brometo na zona saturada
66 se encontravam na profundidade
67 de 2m, mais próxima à superfície
68 (Figura 4). Posteriormente, com a
69 ocorrência de sucessivas
70 precipitações, os maiores
71 percentuais de massa dissolvida de
72 etanol (37%) e brometo (76%) na
73 zona saturada, em relação à massa
74 derramada, foram detectados aos
75 455 dias nos níveis mais profundos
76 do aquífero (3 a 6m de

1 profundidade), enquanto que na
2 profundidade 2m o percentual de
3 etanol e brometo era inferior a 2%.
4 A migração vertical da massa
5 dissolvida de etanol e brometo é
6 destacada na distribuição espacial
7 das plumas de etanol e brometo
8 (Figura 5) no período entre 83 e
9 904 dias. Estes resultados indicam
10 que houve migração do etanol para
11 a zona saturada em toda a área
12 experimental, e não apenas em
13 poços próximos à fonte. Além
14 disso, o etanol e brometo não só
15 atingiram a zona saturada, como
16 também alcançaram níveis mais
17 profundos do aquífero (6 m)
18 influenciados pelo intenso
19 processo de recarga. A variação do
20 nível freático e as altas
21 precipitações na área experimental
22 diminuíram a concentração do
23 etanol na franja capilar, eliminando
24 assim os efeitos de densidade que
25 poderiam impedir que o etanol
26 migrasse para a fase dissolvida da
27 pluma de contaminação.

28 A presença de acetato e
29 metano na zona saturada é outro
30 indicativo que o etanol migrou da
31 zona vadosa para a zona saturada,
32 já que ambos são subprodutos
33 metabólicos da biodegradação do
34 álcool (Figura 5), e podem ser
35 detectados mesmo após períodos
36 longos de remoção da fonte (MA
37 *et al.*, 2015). Devido à elevada

38 solubilidade do acetato em água,
39 suas plumas abrangeram
40 espacialmente as áreas ocupadas
41 pelas plumas de etanol, havendo
42 sobreposição de ambas as plumas
43 (etanol e acetato) na zona saturada.
44 Freitas & Barker (2013b) também
45 verificaram a sobreposição das
46 plumas de etanol e acetato, porém
47 estas plumas se localizavam na
48 franja capilar. Quanto à presença
49 de metano, a mesma só foi
50 detectada na zona saturada após
51 455 dias da liberação, quando
52 houve a diminuição da
53 concentração de acetato próximo à
54 fonte. Assim, as plumas de acetato
55 e metano indicam o transporte
56 vertical do etanol e a sua presença
57 na zona saturada, além de causar
58 importantes alterações
59 geoquímicas na água subterrânea
60 que afetam os processos de
61 degradação dos contaminantes
62 monoaromáticos.

63

64 CONCLUSÕES

65

66 Neste experimento de
67 campo, a liberação controlada na
68 zona não saturada de 200L de E85
69 em solo arenoso com significativa
70 variação do nível freático, levou à
71 migração do etanol para a zona
72 saturada do aquífero. A migração
73 vertical foi evidenciada pelas
74 significativas concentrações de

1 etanol e brometo em níveis
2 profundos (até 6m) do aquífero,
3 pela transferência de massa de
4 ambos os compostos para a zona
5 saturada, assim como pela
6 presença dos subprodutos
7 metabólicos do etanol (acetato e
8 metano) na zona saturada. A
9 extensão horizontal de 18 m das
10 plumas de etanol e brometo a
11 partir da fonte, após 3 anos da
12 liberação do E85, também
13 evidenciaram a permanência destes
14 compostos na zona saturada.

15 As intensas precipitações
16 que resultaram na recarga do
17 aquífero foram determinantes na
18 migração do etanol para a zona
19 saturada. A infiltração de água
20 através da zona não saturada
21 aparentemente reduziu as
22 concentrações de etanol na franja
23 capilar. Com a redução da
24 concentração do etanol, a mistura
25 etanol/água pode ser considerada
26 como fluido único, sem efeitos de
27 densidade e cujo fluxo subterrâneo
28 passou a ser governado pela Lei de
29 Darcy. Desta forma, no período
30 sem chuvas, o nível d'água sofre o
31 rebaixamento do nível
32 potenciométrico atingido no
33 período de intensa pluviosidade,
34 ocasionando a migração vertical da
35 mistura etanol/água para os níveis
36 mais profundos da zona saturada.

37 Este trabalho destacou a
38 importância das condições

39 hidrológicas locais na infiltração e
40 distribuição do etanol na zona
41 saturada. Portanto, em regiões
42 com significativa pluviosidade e
43 solos permeáveis, a tomada de
44 decisão sobre a escolha de
45 tecnologias de remediação em
46 casos de vazamentos de
47 biocombustíveis, deve levar em
48 consideração a presença do etanol
49 na zona saturada. Os efeitos da
50 variação do nível d'água aqui
51 estudados se detiveram a solos
52 com significativa permeabilidade,
53 sendo relevante a ampliação de
54 estudos que considerem diferentes
55 composições granulométricas para
56 avaliar a transferência do etanol
57 para a zona saturada.

58

59 AGRADECIMENTOS

60

61 Este estudo foi
62 financiado pelo Centro de
63 Pesquisas Leopoldo Américo
64 Miguez de Mello (CENPES) da
65 Petrobras S/A e faz parte do
66 projeto de pesquisa intitulado
67 "PROJETO RESSACADA -
68 Biotecnologias ambientais para
69 biocombustíveis - Estudos de
70 campo".

71

72 REFERÊNCIAS

73 BIBLIOGRÁFICAS

74 CÁPIRO, N. L.;
75 STAFFORD, B. P.; RIXEY, W.

- 1 G.; BEDIANT, P. B.; ALVAREZ,
2 P. J. J. Fuel-grade ethanol
3 transport and impacts to
4 groundwater in a pilot-scale
5 aquifer tank. **Water Research**, v.
6 41, p. 656-664, 2007.
- 7 CIMA. CONSELHO
8 INTERMINISTERIAL DO
9 AÇÚCAR E DO ÁLCOOL.
10 **Resolução Nº 1 de 04/03/2015**.
11 Publicado no Diário Oficial em
12 06/03/2015.
- 13 CORSEUIL, H. X.;
14 KAIPPER, B. I. A.;
15 FERNANDES, M. Cosolvency
16 effect in subsurface systems
17 contaminated with petroleum
18 hydrocarbons and ethanol. **Water**
19 **Research**, v. 38, n. 6, p. 1449 –
20 1456, 2004.
- 21 CORSEUIL, H. X.;
22 MONIER, A. L.; FERNANDES,
23 M.; SCHNEIDER, M. R.;
24 NUNES, C. C.; ROSARIO, M.;
25 ALVAREZ, P. J. J. BTEX Plume
26 Dynamics Following an Ethanol
27 Blend Release: Geochemical
28 Footprint and Thermodynamic
29 Constraints on Natural
30 Attenuation. **Environmental**
31 **Science & Technology**, v. 45, p.
32 3422 – 3429, 2011.
- 33 COSTA, C. C.;
34 CORSEUIL, H. X. Importância
35 do etanol na atenuação natural de
36 águas subterrâneas impactadas por
37 gasolina. **Engenharia Sanitária e**
38 **Ambiental**, v. 13, n. 3, p. 259 –
39 265, 2007.
- 40 FREITAS, J. G.;
41 DOULATYARI, B., MOLSON, J.
42 W., BARKER, J. F. Oxygenated
43 gasoline release in the unsaturated
44 zone, Part 2: Downgradient
45 transport of ethanol and
46 hydrocarbons. **Journal of**
47 **Contaminant Hydrology**, v. 125,
48 p. 70 – 85, 2011.
- 49 FREITAS, J. G.;
50 BARKER, J. F. Denatured ethanol
51 release into gasoline residuals, Part
52 1: Source behavior. **Journal of**
53 **Contaminant Hydrology**, v. 148,
54 n. 1, p. 67 – 78, 2013a.
- 55 FREITAS, J. G.;
56 BARKER, J. F. Denatured ethanol
57 release into gasoline residuals, Part
58 2: Fate and transport. **Journal of**
59 **Contaminant Hydrology**, v. 148,
60 n. 2, p. 79 – 91, 2013b.
- 61 MA, J.; RIXEY, W. G.;
62 ALVAREZ, P. J. J. Increased
63 fermentation activity and
64 persistent methanogenesis in a
65 model aquifer system following

- 1 source removal of an ethanol
 2 blend release. **Water Research**, v.
 3 68, p. 479 – 486, 2015.
- 4 MCDOWELL, C.;
 5 BUSCHECK, T.; POWERS, S. E.
 6 Behavior of Gasoline Pools
 7 Following a Denatured Ethanol
 8 Spill. **Ground Water**, v. 41, n. 6, p.
 9 746 – 757, 2003.
- 10 MCDOWELL, C.;
 11 POWERS, S. E. Mechanisms
 12 Affecting the Infiltration and
 13 Distribution of Ethanol-Blended
 14 Gasoline in the Vadose Zone.
 15 **Environmental Science &**
 16 **Technology**, v. 37, n. 9, p 1803 –
 17 1810, 2003.
- 18 MOLSON, J. W.;
 19 MOCANU, M. T.; BARKER, J. F.
 20 Numerical analysis of buoyancy
 21 effects during the dissolution and
 22 transport of oxygenated gasoline
 23 in groundwater. **Water Resources**
 24 **Research**, v. 44, n. W07418, 2008.
- 25 SCHNEIDER, A. C.
 26 **Estudo em tempo real da**
 27 **migração de etanol na zona**
 28 **vadosa em experimento de**
 29 **campo**. Dissertação de Mestrado.
 30 Florianópolis: UFSC / Programa
 31 de Pós-Graduação em Engenharia
 32 Ambiental, 2012.
- 33 STAFFORD, B. P.;
 34 CÁPIRO, N. L.; ALVAREZ, P. J.
 35 J.; RIXEY, W. G. Pore Water
 36 Characteristics Following a Release
 37 of Neat Ethanol onto Pre-existing
 38 NAPL. **Ground Water**
 39 **Monitoring & Remediation**, v.
 40 29, n. 3, p. 93 – 104, 2009.
- 41 USDE. UNITED STATES
 42 DEPARTMENT OF ENERGY.
 43 **Ethanol**. Acesso em 22 set. 2013.
 44 Disponível em: <
 45 <http://www.afdc.energy.gov> >.
- 46 YU, S., FREITAS, J. G.,
 47 UNGER, A. J. A., BARKER, J. F.,
 48 CHATZIS, J. Simulating the
 49 evolution of an ethanol and
 50 gasoline source zone within the
 51 capillary fringe. **Journal of**
 52 **Contaminant Hydrology**, v. 105,
 53 p. 1 – 17, 2009.
- 54 WIEDEMEIER, T. H.,
 55 WILSON, J. T.; KAMPBELL, D.
 56 H. **Technical protocol for**
 57 **implementing intrinsic**
 58 **remediation with long-term**
 59 **monitoring for natural**
 60 **attenuation of fuel**
 61 **contamination dissolved in**
 62 **groundwater**. Air Force Center
 63 for Environmental Excellence.
 64 Texas: Brooks AFB, Revision 0, v.
 65 1, 295 p., 1999.

1

2

3 **Influence of water table**
 4 **oscillation on ethanol**
 5 **infiltration and distribution on**
 6 **saturated zone – field test**

7

8 **ABSTRACT**

9

10 *The increase in the use of*
 11 *ethanol as pure fuel or blended with*
 12 *gasoline has been causing concerns with*
 13 *possible impacts in case of spills. One of*
 14 *the most discussed points is associated*
 15 *with ethanol's infiltration and*
 16 *distribution in the subsurface. A field*
 17 *experiment with the controlled release of*
 18 *200 L of a mixture containing 85%*
 19 *(v/v) ethanol and 15% (v/v) gasoline*
 20 *(E85) in the unsaturated zone, 1.60 m*
 21 *above water table, was performed in*
 22 *Florianopolis in order to investigate*
 23 *ethanol transfer to the saturated zone, in*
 24 *a region with high rainfall and water*
 25 *table fluctuations. Ethanol, bromide*
 26 *(used as a tracer), acetate and methane*
 27 *samples were collected in different depths*
 28 *during a period of 3 years. The elevated*
 29 *rainfall and, therefore, the fluctuation of*
 30 *the water table level, directly affected the*
 31 *migration of ethanol and bromide from*
 32 *the vadose zone to the saturated zone,*
 33 *increasing their dissolution and causing*
 34 *significant transfer of the dissolved mass*

35 *of ethanol and bromide to the saturated*
 36 *zone. The presence of ethanol and its*
 37 *metabolites byproducts 6 m below ground*
 38 *level and 18 m away from the source,*
 39 *showed that it migrated vertically and*
 40 *horizontally. These results indicate that*
 41 *in regions with elevated rainfalls and*
 42 *significant fluctuation in water table*
 43 *level, ethanol tends to migrate to the*
 44 *saturated zone, being present*
 45 *concomitantly in the plume of*
 46 *contamination with aromatic compounds,*
 47 *which are the focus of remediation*
 48 *processes. Thus, in subsurface spills, the*
 49 *impacts caused by ethanol on*
 50 *groundwater may differ completely*
 51 *depending on the region's rainfall.*

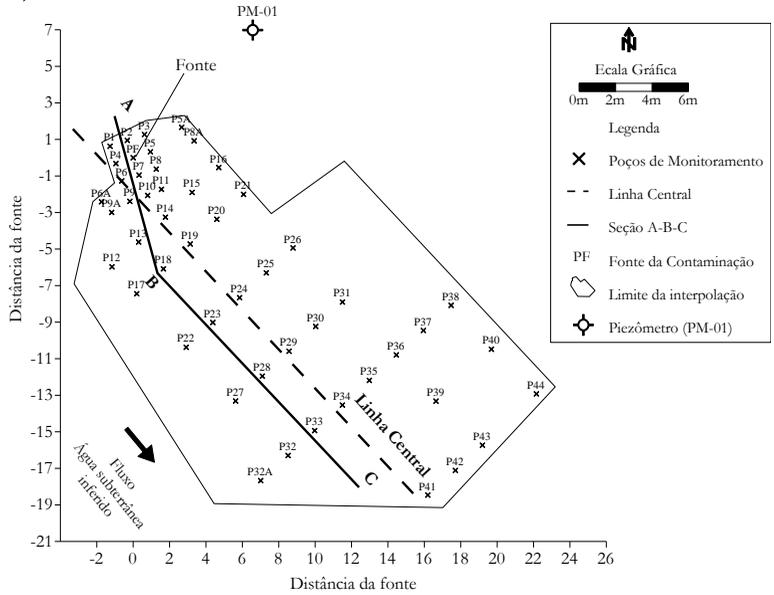
52

53 **Keywords:** *Water Table Fluctuation,*
 54 *infiltration, ethanol, saturated zone, field*
 55 *experiment.*

100

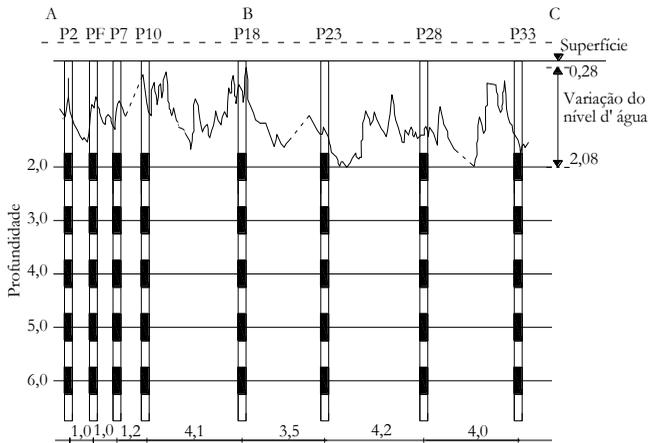
1

A)



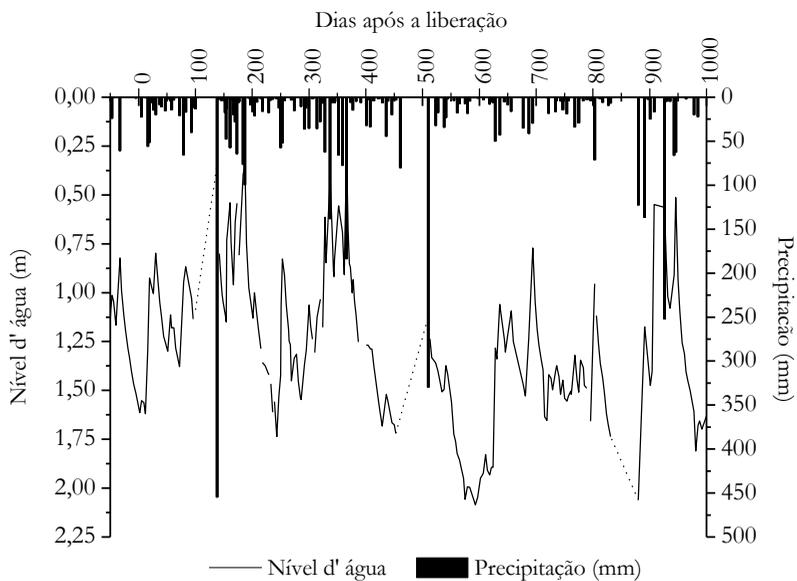
2
3

B)



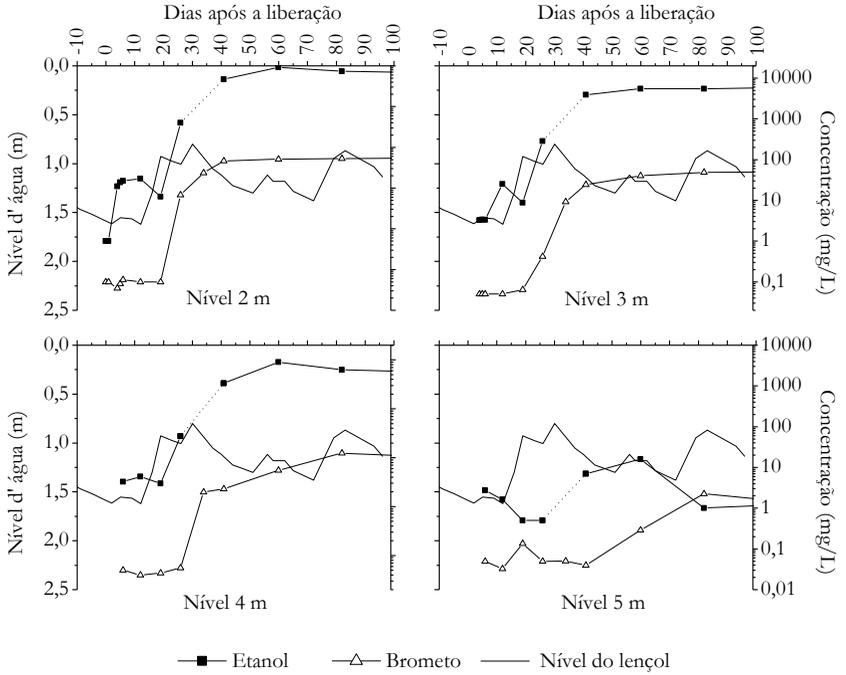
4
5
6
7
8

Figura 1: Mapa da área experimental em planta (A), e seção vertical AB e BC (B). Todas as distâncias estão em m (metros). A liberação ocorreu no PF (Poço Fonte).



1
2
3
4
5
6
7
8

Figura 2: Precipitação e variação do nível d' água no período do experimento de liberação do E85 (agosto/10 a março/2013). O zero indica a data da liberação do E85, e a linha tracejada no nível d' água, o período onde não houve monitoramento do nível d' água.



1
2
3
4
5
6
7
8

Figura 3: Concentração de Etanol e Brometo a 2,2 m da fonte (P-10). O zero indica a data da liberação do E85. A linha tracejada do etanol indica o período sem monitoramento.

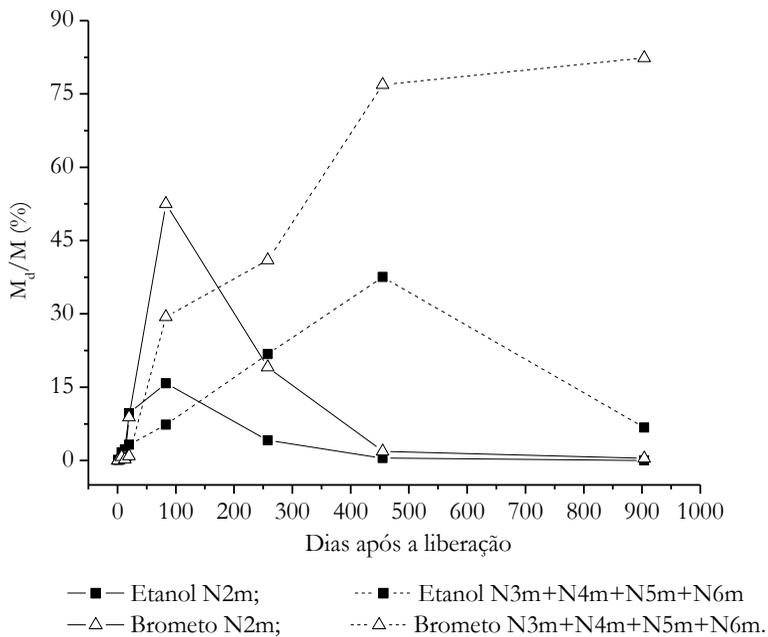
1
23
4
5
6
7
8
9

Figura 4: Massa dissolvida total (M_d)/Massa Liberada (M) (%) de etanol e brometo na zona saturada por nível de monitoramento.

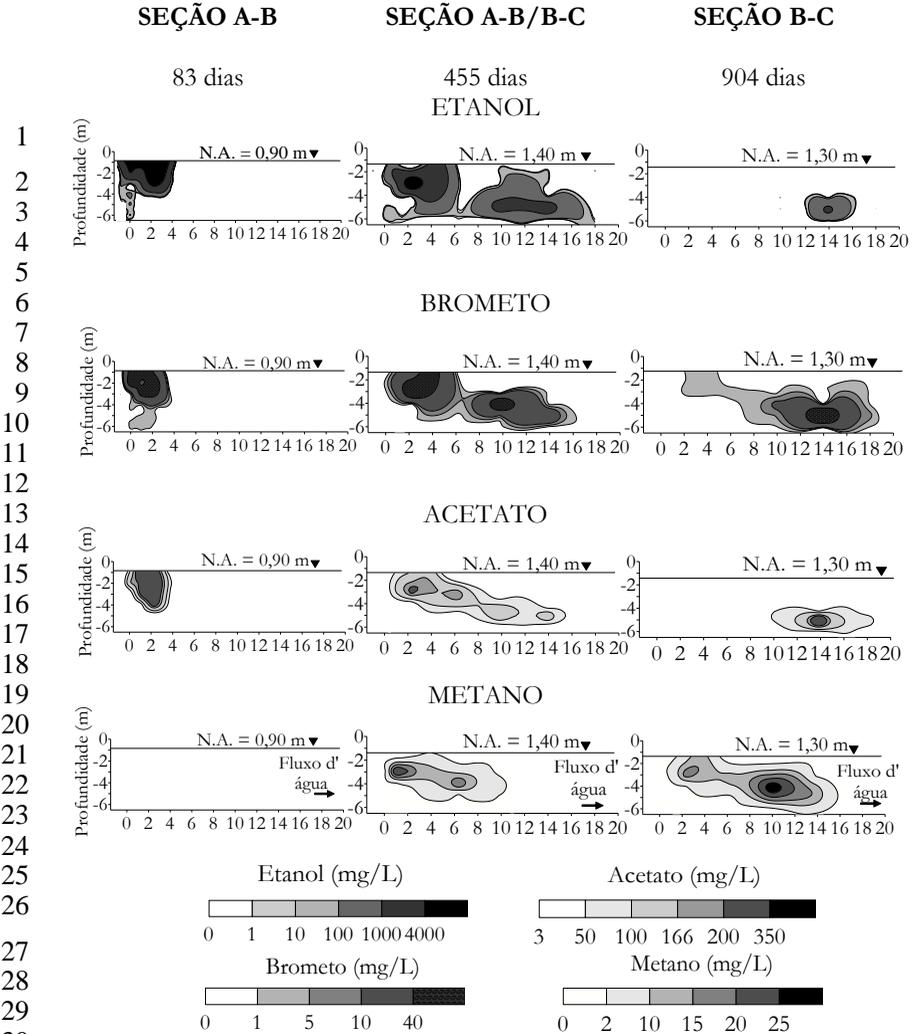


Figura 5: Distribuição espacial de etanol, brometo, acetato e metano na água subterrânea. As seções verticais AB e BC estão identificadas na Figura 1A e 1B. O eixo X corresponde à distância do poço monitorado a partir da fonte (m). A linha contínua indica o nível d' água à época da coleta, e o fluxo d' água é indicado pelas setas.