

Impactos de derramamentos de etanol em água subterrânea – Experimento de campo

Impact of ethanol spill on groundwater – Field test

Wagner Cleyton Fonseca, Cristina Cardoso Nunes, Marilda Fernandes e Henry Xavier Corseuil

Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Florianópolis, SC, Brasil

zagner@hotmail.com; c.nunes@ufsc.br; marilda.fernandes@ufsc.br; henry.corseuil@ufsc.br

Recebido: xx/05/14 - Revisado: xx/04/15 - Aceito: xx/07/15

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 e metano foram coletadas em profundidades de 2 a 6 m durante 3 anos. A ocorrência de chuvas intensas e as frequentes variações 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 e ocasionando significativa transferência de massa dissolvida de etanol e brometo para a água subterrânea. Durante 3 anos de monitoramento, a presença de etanol e de seus subprodutos metabólicos (acetato e metano) até 18 m da fonte, e nas profundidades avaliadas, demonstrou a migração vertical e horizontal do álcool, respectivamente. Estes resultados indicam que em locais com elevados índices pluviométricos e variações significativas do nível d' água, o etanol pode ser drenado para a água subterrânea e atingir regiões afastadas da fonte, por meio do transporte advectivo e dispersivo. Desta forma, em casos de derramamentos subsuperficiais, a possível presença de etanol na pluma de contaminação com os compostos monoaromáticos da gasolina pode ocasionar impactos ambientais na água subterrânea diferentes daqueles observados em regiões de menores índices pluviométricos.

Palavras Chave: Derramamentos. Etanol. Água subterrânea.

ABSTRACT

The increased use of ethanol as pure fuel or blended with gasoline has been causing concerns regarding possible impacts in case of spills. One of the most discussed points is associated with the infiltration of ethanol and its subsurface distribution. 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 Florianópolis 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 and methane samples were collected at depths from 2 to 6 m during a period of 3 years. The elevated rainfall and the frequent fluctuations of the water table level directly affected the migration of ethanol and bromide from the vadose zone to the groundwater. During 3 years, the presence of ethanol and its metabolite byproducts until 18 m away from the source, and at the depths evaluated showed that it migrated vertically and horizontally, respectively. These results indicate that in regions with elevated rainfalls and significant fluctuation in water table level, ethanol can be drained to the groundwater, and reach zones far from the source through advective and dispersive transport. Thus, in subsurface spills, the possible presence of ethanol in the plume with aromatic compounds of gasoline, can have a different environmental impact on groundwater from that observed in regions with lower rainfall.

Keywords: Spills. Ethanol. Groundwater

INTRODUÇÃO

O etanol anidro tem sido utilizado como combustível adicionado à gasolina, em diversos países do mundo com teores diferenciados. Na América Central o teor varia entre 2 e 10% (LANE, 2014), e nos Estados Unidos a fração volumétrica de etanol na gasolina pode atingir até 85% (USDE, 2015). No Brasil, a introdução do etanol à gasolina foi causada principalmente por questões econômicas na década de 70 com o intuito de reduzir a dependência do petróleo (PAUL; FUCK; DALCIN, 2012). Além disso, o seu uso também contribuiu para o aumento da octanagem da gasolina brasileira já que o etanol é considerado um oxigenante (ANDERSON et al., 2012). Nos Estados Unidos, 95% da gasolina consumida contém, no mínimo, 10% de etanol, combustível conhecido como E10 (USDE, 2015). 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, o etanol hidratado já é utilizado como combustível desde 1978 e a gasolina brasileira contém entre 20 a 27% de etanol anidro (CIMA, 2015). O armazenamento simultâneo destes combustíveis em terminais de distribuição e postos pode levar a ocorrência de vazamentos de etanol hidratado e gasolina comercial brasileira. Desta forma, estudos sobre o comportamento de misturas etanol/gasolina podem auxiliar os profissionais da área ambiental na investigação de passivos e na busca das soluções mais adequadas de recuperação das áreas impactadas.

Os postos de combustíveis são as principais fontes de contaminação na área urbana, sendo 74 % das áreas contaminadas, no Estado de São Paulo, referentes a este tipo de estabelecimento (CETESB, 2014). O solo subsuperficial (ABNT, 2013) é uma região susceptível aos impactos de vazamento de biocombustíveis, tanto devido à localização dos tanques, próxima ao topo do solo (ABNT, 2009), assim como pela altura dos mesmos (aproximadamente 2 m). Por esta razão, torna-se relevante o estudo do comportamento de biocombustíveis em experimentos que simulem as condições supracitadas.

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; MCDOWELL; BUSCHECK; POWERS, 2003; MCDOWELL; POWERS, 2003; STAFFORD et al., 2009; YU et al., 2009). A permanência do etanol na franja capilar é considerada como resultado do equilíbrio entre a força gravitacional e a fluatibilidade do álcool (CÁPIRO et al., 2007; STAFFORD et al., 2009; YU et al., 2009). Além disso, Molson, Mocanu e Barker (2008) destacaram os efeitos da densidade como responsáveis pela ascensão de plumas de compostos oxigenados da gasolina, e Sciortino e Leij (2012) concluíram que para misturas com teores de etanol superior a 50%, a viscosidade exerce influência relevante no transporte na zona vadosa. No entanto, com a simulação da ocorrência de precipitações em laboratório, McDowell e Powers (2003) constataram que houve migração do etanol da zona vadosa para a zona saturada. As condições

hidrológicas também foram apontadas como responsáveis pela migração do etanol, próximo à fonte, para a zona saturada em escala laboratorial (STAFFORD et al., 2009).

Em experimento de campo no Canadá, em solo arenoso, aquífero livre e raso com variação do nível d' água de 0,8 m, houve a liberação de 184 L de E95 na franja capilar, e o soluto (etanol) permaneceu nesta região, sendo sua migração para a zona saturada reduzida (FREITAS; BARKER, 2013a). Por outro lado, em outro experimento de campo (USA), conduzido também em solo arenoso, aquífero livre e raso com variação do nível d' água de 0,3 m, houve a liberação de uma solução de 10 L contendo brometo de potássio (76mM) onde foi observada a drenagem significativa do soluto (KBr) para a zona saturada (ABIT et al., 2008). Segundo estes autores, durante o período chuvoso, o nível d' água se elevou devido ao preenchimento pela água dos poros ocupados pelo ar na zona vadosa. Nestas condições, a localização da pluma do soluto (KBr) não se alterou em relação à superfície do solo. Somente após período sem precipitação se deu lugar a movimentação da pluma do soluto em direção à zona saturada, quando o nível d' água voltou à sua profundidade inicial (rebaixamento em relação ao período chuvoso) e o soluto foi drenado por pequenos canais de fluxo entre a franja capilar e a zona saturada (ABIT et al., 2008). Os resultados dos experimentos de campo supracitados envolvendo a migração de compostos solúveis (etanol e brometo) para a zona saturada indicam a importância de estudos nesta área, já que a distribuição de contaminantes no ambiente subterrâneo pode ser alterada.

A presença do etanol na zona saturada pode modificar o comportamento de hidrocarbonetos nesta região. 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; KAIPPER; FERNANDES, 2004). Além disso, a biodegradação do etanol é preferencial em relação a aqueles compostos, resultando em plumas mais longas dos mesmos na gasolina (CORSEUIL et al., 2011) e, possivelmente, aumentando o risco à saúde humana. Assim, é importante que se aprofunde 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), influenciando nas estratégias de avaliação de passivos ambientais e remediação das áreas.

Este trabalho tem como objetivo investigar a transferência de etanol para a zona saturada em região com elevados índices pluviométricos, os quais ocorrem frequentemente no Brasil, e que podem causar alterações significativas na transferência de etanol da zona vadosa para a zona saturada em casos de impactos ambientais em solos subsuperficiais.

MATERIAIS E MÉTODOS

O experimento do E85 (85%v/v etanol e 15% v/v

gasolina) foi realizado na Fazenda Experimental da Ressacada, 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 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 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%, situando-se a velocidade de fluxo da água subterrânea (zona saturada) entre 5,2 a 6,2 m/ano (COSTA & CORSEUIL, 2007). O entorno da Fazenda Experimental da Ressacada é constituído por resquícios de vegetação típica de planície quaternária, pastagens, diversas culturas e criação de animais (LAGE, 2005) (Figura 1).

As características da água subterrânea antes da liberação controlada do biocombustível (E85) foram: pH 5,0 – 5,3; potencial de oxirredução 32 – 69 mV, oxigênio dissolvido 4 – 7 mg/L; nitrato 0,05 – 0,137 mg/L; sulfato 0,3 – 4,3 mg/L; Ferro(II) 0 – 1,6 mg/L; fosfato 0,1 – 0,5 mg/L; metano 0 – 0,01 mg/L; e alcalinidade 4 – 130 mg/L como CaCO_3 (CORSEUIL et al., 2011).

Os dados diários 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 PZ-01 próximo à área do experimento (Figura 2A). A construção do poço piezométrico (PZ-01) foi baseada na norma ABNT 15.495-1/07, sendo o diâmetro de 50 mm (2"), seção filtrante de 2 m e profundidade de 4,5 m (LAGE, 2005). A medição do nível d' água foi realizada três vezes por semana (segundas, quartas e sextas), com o equipamento Interface Eletrônico, marca Heron, e as leituras foram obtidas adotando-se a metodologia para medição de nível estático (ABNT, 2007).

Em 08 de setembro de 2010 (inverno), foi liberada na zona não saturada do solo uma solução 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). A liberação ocorreu em uma cavidade de 1,0 de comprimento x 1,5 m de largura x 0,25 m de profundidade, sendo que o nível do lençol freático estava a 1,60 m abaixo da superfície do solo (Figura 3). A área experimental foi coberta com lona plástica preta com objetivo de reduzir a influência da recarga direta sobre o experimento, simulando a cobertura de um posto de combustível.

O monitoramento da água subterrânea foi realizado em poços multiníveis instalados anteriormente à liberação do E85. A instalação dos poços foram realizadas com perfuração a percussão com recirculação de água do aquífero. Os poços multiníveis tem profundidade igual a 6 m e permitem o monitoramento em 5 profundidades (2m, 3m, 4m, 5m e 6m), sendo

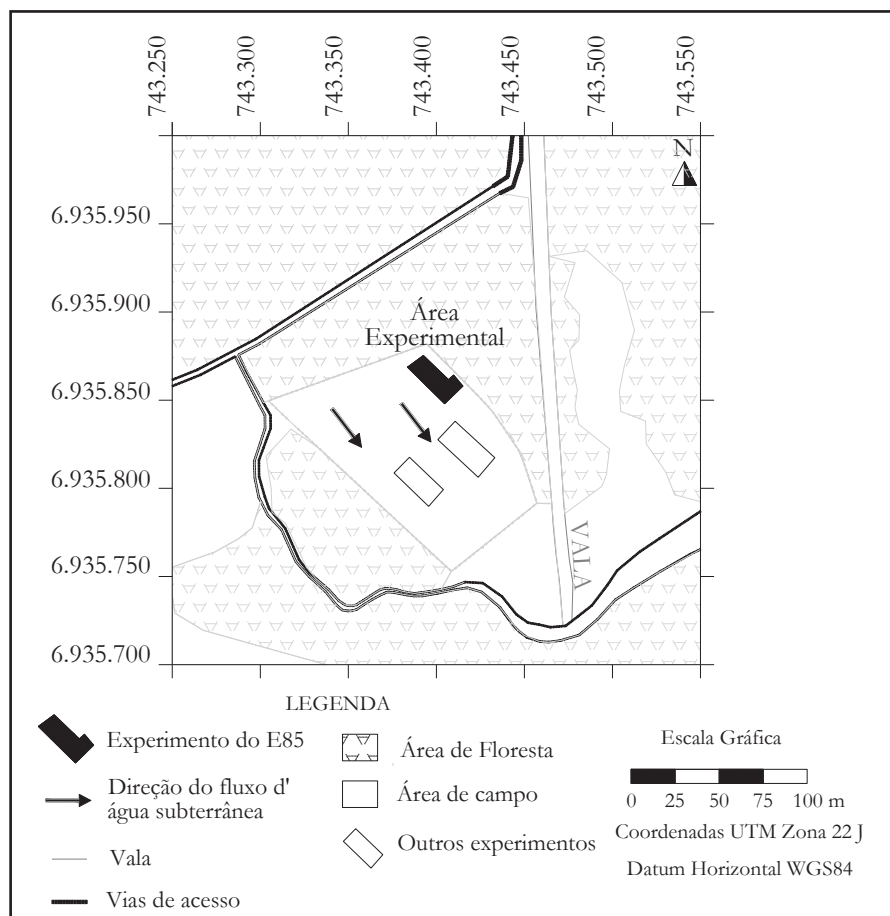


Figura 1 - Planta da área experimental e principais características do entorno

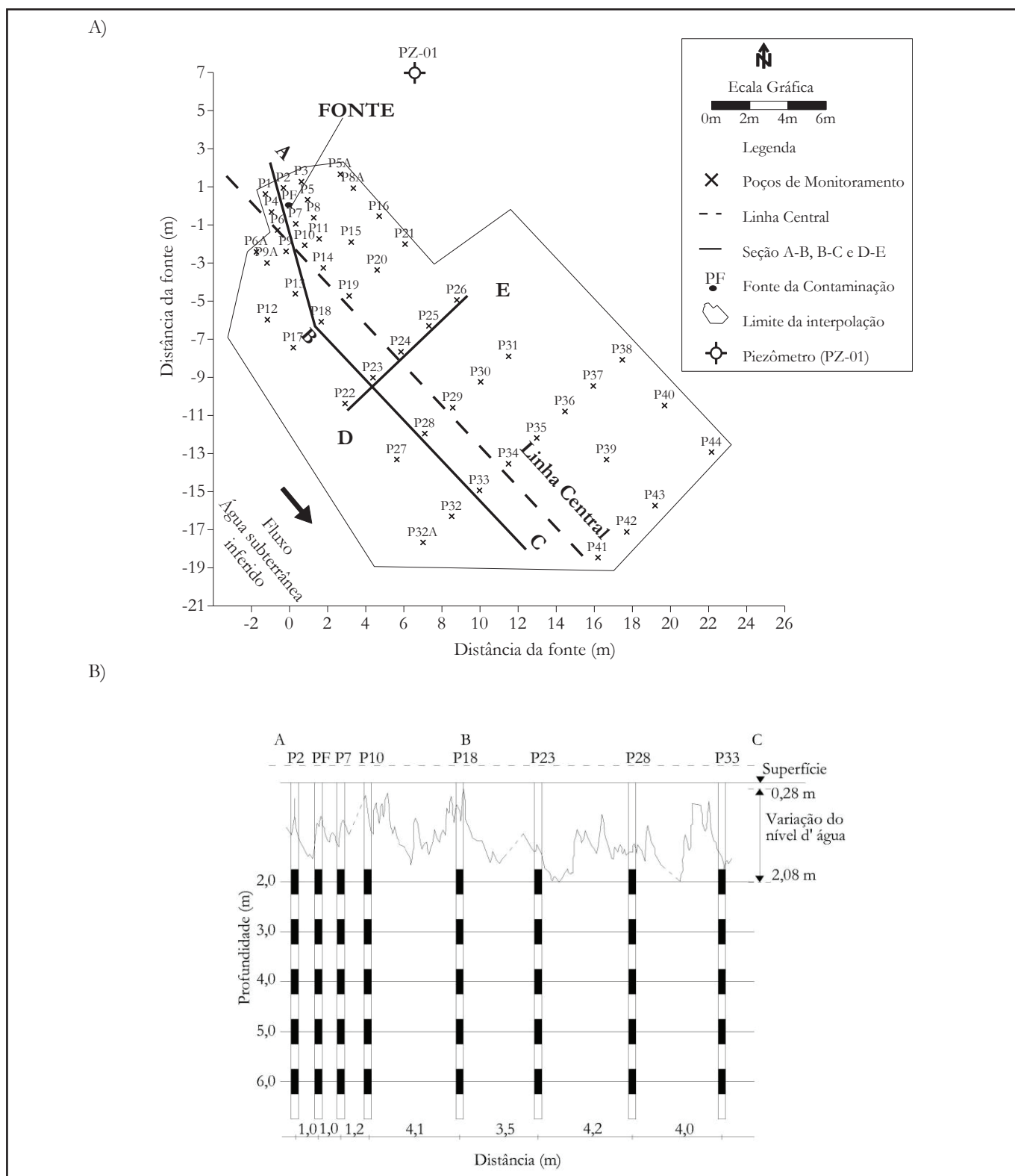


Figura 2 - Mapa da área experimental em planta (A), e seção vertical AB e BC (B). Na Figura 2A a distância dos eixos equivale à distância do poço fonte (PF) considerado na posição (0,0). A liberação do E85 ocorreu no entorno do PF

que todos os tubos estão situados no mesmo furo. Cada poço de monitoramento é formado por cinco tubos de 3/16" de polietileno, sendo que cada tubo possui extensão igual à zona de monitoramento de interesse (ex. tubo de 2 m amostra à água

a 2 m de profundidade). A porção terminal dos tubos foi terminantemente colada a um diâmetro reduzido (20 cm) contendo um anteparo de malha 200 (abertura de 0,074 mm) de aço inoxidável (CORSEUIL et al., 2011). Cada poço é protegido por um tubo

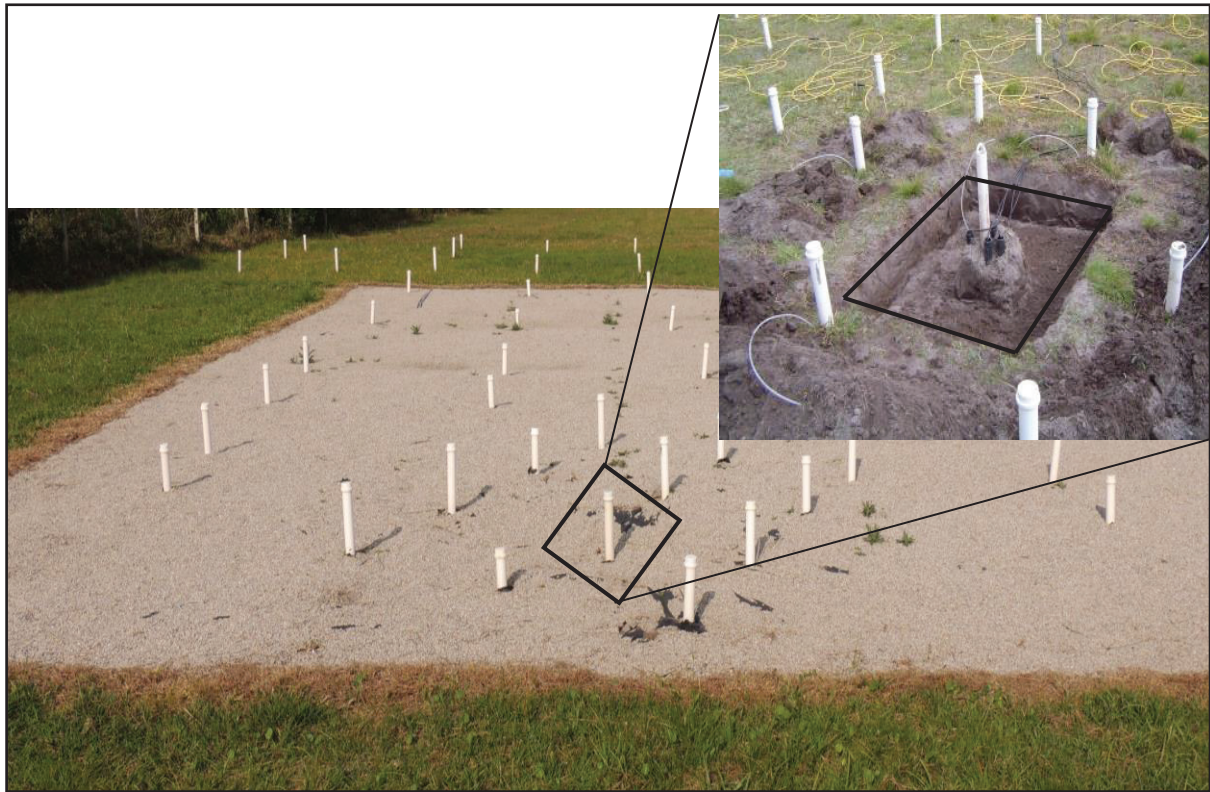


Figura 3 - Localização da área de liberação do E85 na área experimental. O detalhe demonstra a trincheira escavada no solo no entorno do poço fonte (PF) para liberação do E85 na zona não saturada

de PVC de 50 mm com tampa removível (cap).

A coleta de amostras na água subterrânea foi iniciada no dia da liberação (dia 0), estendendo-se até dezembro/2013 (904 dias após a liberação). Neste período foram realizadas 15 coletas de amostras nos 50 poços de monitoramento (Figura 2A) 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. Considerando que a variação do lençol freático situou-se entre 0,28 m e 2,08 m (Figura 2B) e que o nível 2 m é o mais próximo à franja capilar, todas as coletas realizadas nesta profundidade ocorreram na zona saturada, exceto a coleta aos 904 dias, onde o nível do lençol atingiu 2,06 m. As amostras de água subterrânea foram coletadas em frasco âmbar de 30 mL (análise de Br⁻ e acetato) e vials de 40 mL (etanol e metano) 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 análises das amostras 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 10 µg/L.

As análises dos íons brometo (Br⁻) e acetato foram realizadas em um cromatógrafo iônico da Dionex (modelo ICS-1000), equipado com detector de condutividade, 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 a cromatografia com supressora química da condutividade do eluente do Standard Methods (APHA, 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.

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). Os dados de concentração foram interpolados no software supracitado por meio do método da mínima curvatura, o qual apresentou os menores erros quadráticos médios (CORSEUIL et al., 2011).

Para as plumas verticais do experimento com E85 foi adotada a seção longitudinal AB para 83 dias após a liberação, e as seções longitudinais AB e BC e seção transversal DE para os períodos de 455 e 904 dias (Figura 2A), respectivamente. A seção AB e BC englobam os poços P2, PF, P10, P18, P23, P28 e P33, e a seção DE abrange os poços P22, P23, P24, P25 e P26, 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 da pluma do traçador (KBr) não ter seguido a direção preferencial do fluxo d' água a partir da região da fonte. A possível presença de uma pequena matriz argilosa na região da fonte desviou o fluxo d' água da linha central para a direção dos poços P10 e P18 (Figura 2A). Os limites dos contornos das plumas de etanol e brometo foram de 1 mg/L, 3 mg/L para as plumas de acetato, (CORSEUIL et al., 2011) e 2 mg/L para as plumas de metano, (WIEDEMEIER et al., 1999). Embora o primeiro nível de monitoramento da zona saturada esteja a 2 m de profundidade (Figura 2B), o limite superior das plumas foi estipulado com base no nível d' água na época das coletas (0,90 m – 83 dias; 1,40 m – 455 dias e 1,30 m – 904 dias), portanto, os resultados das plumas, entre o nível do lençol (N.A.) e o nível 2 m, referem-se às interpolações baseadas na concentração do nível 2 m e não incluem concentrações na franja capilar.

O cálculo da massa dissolvida na água subterrânea dos compostos químicos complementou os resultados da distribuição espacial das plumas com a quantificação da massa dissolvida dos compostos (etanol e brometo) que atingiu 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 de ambos até a zona saturada ao longo do tempo, bem como verificar em quais níveis de profundidade houve maior quantidade. 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, está apresentada na Figura 2A. 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 estimadas no cálculo de massa, pois foram consideradas insignificantes devido à baixa constante de Henry do etanol ($5,4 \times 10^{-6}$ atm.mol.m⁻³) e a tendência do álcool em permanecer na fase líquida.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O regime pluviométrico é um dos fatores determinantes no comportamento de aquíferos livres com nível d' água raso, classificação à qual pertence o aquífero situado na Fazenda Experimental da Ressacada (LAGE, 2005), local do experimento de campo com combustível E85. Nesta área, baseado em dados de monitoramento de 1999 a 2013, a chuva foi mais intensa no verão (média de 536 mm), seguidas da primavera (média de 386 mm), outono (375 mm), sendo o inverno (média de 270 mm) o período menos chuvoso. Durante o período do experimento (agosto/2010 a março/2013), o verão de 2010 foi o período mais chuvoso (892 mm), e o inverno de 2012, aquele com os menores índices pluviométricos (178 mm).

Na área experimental da Ressacada, as elevações do nível d' água ocorreram imediatamente após significativas chuvas sucessivas, e os rebaixamentos em períodos sem precipitação (Figura 4). Entre os dias 16 e 19 (primavera), após a liberação de E85, o índice pluviométrico foi de 107 mm causando a elevação do nível d' água em 0,72 m. Da mesma forma, entre 243 e 253

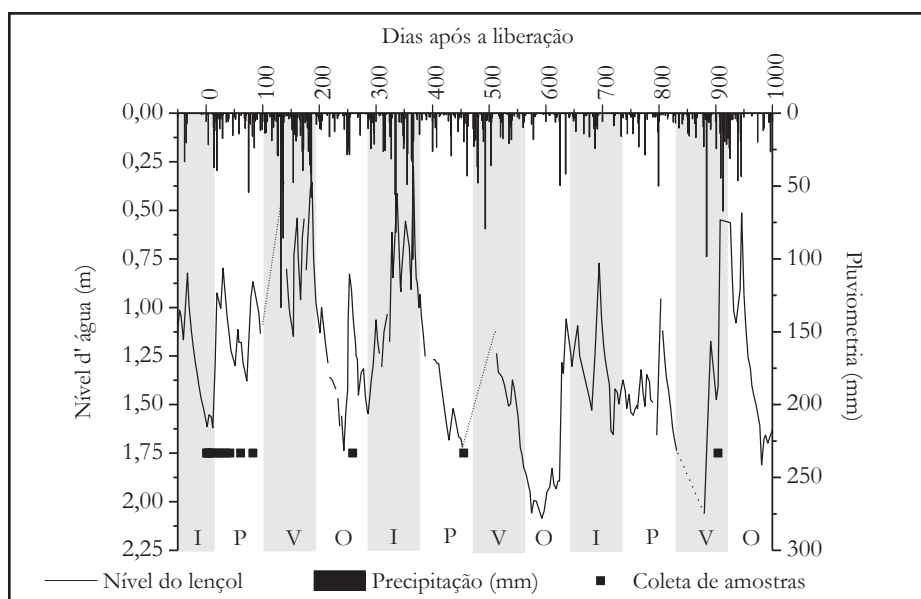


Figura 4 - Pluviometria e variação do nível d' água no período do experimento de liberação do E85 (agosto/10 a março/2013). O zero indica a data da liberação do E85, e a linha tracejada no nível d' água, o período onde não houve monitoramento do nível d' água. As letras I, P, V e O indicam as estações do ano: inverno, primavera, verão e outono, respectivamente

dias (outono), a quantidade acumulada de chuva (122 mm) resultou na elevação do nível d' água em 0,90 m. Por outro lado, nos períodos sem chuvas ou com baixos índices pluviométricos, o nível d' água atingiu maiores profundidades, resultando em oscilações do nível d' água no período do experimento. Estes dados indicam que os índices pluviométricos influenciaram significativamente o comportamento do nível d' água na área experimental.

A variação do nível d' água pode influenciar o aumento de concentração de etanol na zona saturada (FREITAS et al., 2011). No experimento do E85 na Fazenda da Ressacada, nos primeiros 600 dias de monitoramento, o nível d' água apresentou variação de até 1,80 m (Figura 2B) considerando-se a maior elevação registrada (0,28 m) em 366 dias (inverno) e o maior rebaixamento (2,08 m) em 593 dias (outono), com destaque para as elevações do nível água imediatamente após a ocorrência de chuva. Para análise do comportamento do etanol na zona saturada, inicialmente foram consideradas as concentrações deste composto em um poço a 1,45 m da área da fonte (P10 – Figura 2A). 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 5). No período entre 12 a 30 dias (primavera) 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 5). 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. No período subsequente (30 a 100 dias), em relação ao período da liberação, com o nível do

lençol freático elevado, as significativas concentrações de etanol (e brometo) nos níveis de monitoramento 2, 3 e 4 m destacam a sua presença na zona saturada. No período de monitoramento após a liberação do E85, o nível d' água apresentou significativa variação na área experimental, aumentando a quantidade de etanol na zona saturada. No período entre a liberação e 12 dias o nível d' água estava em torno de 1,60 m. Entre 12 e 30 dias, o nível d' água se elevou a 0,80 m, e aos 40 dias houve rebaixamento do lençol (1,12 m). Aos 42 dias, a presença do etanol na zona saturada foi possivelmente resultante da drenagem do etanol pelos pequenos canais que conectam a franja capilar com a zona saturada, conforme o modelo descrito por Abit et al. (2008). O transporte do etanol na zona vadosa, no mesmo experimento de liberação do E85, foi avaliado por Schneider (2012). A autora monitorou a zona vadosa com uma sonda TDR (Time Domain Reflectometry) em diferentes profundidades (0,6; 0,9; 1,2 e 1,5 m) durante 30 dias, onde o nível do lençol variou entre 0,8 a 1,6 m. Após a elevação e rebaixamento do nível d' água durante o período do experimento (30 dias), as frações de etanol diminuíram na zona vadosa em todos os níveis monitorados. A diminuição das frações de etanol na zona vadosa observadas por Schneider (2012), e o aumento da concentração do álcool na zona saturada, indicam que a variação do nível d' água pode ter intensificado o transporte do etanol para a zona saturada.

As características físicas do soluto são determinantes no seu comportamento em subsuperfície, principalmente com relação ao transporte, pois as mesmas influenciam a condutividade hidráulica (K), a qual é composta pelo produto entre a permeabilidade intrínseca (k , dependente das propriedades do solo), a mobilidade do fluido (p/μ – densidade/viscosidade) e a gravidade (g , conforme a Eq. 1 proposta por Nutting (1930).

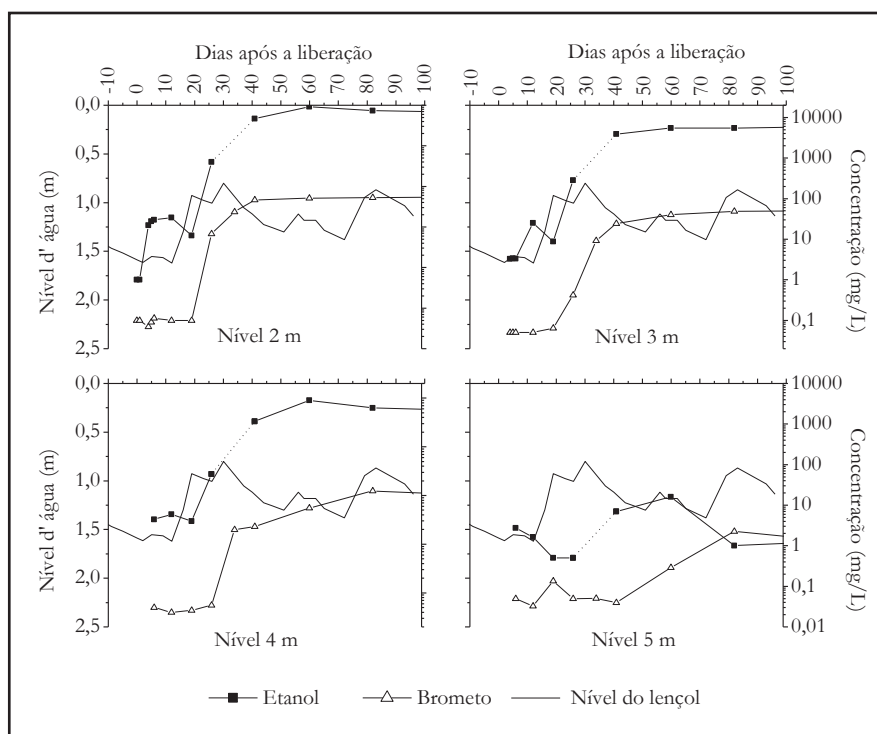


Figura 5 - Concentração de Etanol e Brometo a 1,45m da fonte (P-10). O zero indica a data da liberação do E85. A linha tracejada do etanol indica o período sem monitoramento

$$K = k \cdot \left(\frac{\rho \cdot g}{\mu} \right) \tag{1}$$

onde:

- K = condutividade hidráulica (L/T);
- k = permeabilidade intrínseca (L²);
- ρ = densidade do fluido (M/L³);
- μ = viscosidade dinâmica (M/L.T);
- g = aceleração da gravidade (L/T²)

Tanto a viscosidade como a densidade são propriedades físicas influenciadas pela temperatura do meio. Para o etanol, a relação entre a viscosidade em climas temperados ($T = 0^\circ C$, $\mu = 1,79$ mPa.s) e climas tropicais ($T = 25^\circ C$, $\mu = 1,07$ mPa.s) é de 67% (LIDE, 2005). Para a densidade do etanol, esta relação é de 2,5% (LIDE, 2005), considerando o álcool em climas temperados ($T = 0^\circ C$, $\rho = 0,81$ g/mL), e em climas tropicais ($T = 20^\circ C$, $\rho = 0,79$ g/mL). Assim, no caso do etanol, a influência da viscosidade é superior àquela da densidade para variações de temperatura do meio, podendo ocasionar uma maior condutividade hidráulica em climas tropicais que em climas temperados para o mesmo tipo de solo. Sciortino e Leij (2012), em experimento laboratorial, verificaram que a viscosidade foi o fator que mais afetou a condutividade hidráulica nas porções inferiores do solo, principalmente para misturas com teor de etanol superior a 50%. Assim, a influência da temperatura na mobilidade do fluido (etanol) pode ter sido também uma das causas da maior mobilidade do álcool no experimento da Res-sacada (temperatura média = 22°C no período do experimento) que em climas temperados.

A razão percentual entre a massa dissolvida (M_d) e a massa total liberada (M) de etanol e do brometo também 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 6). Posteriormente, com a ocorrência de sucessivas chuvas, 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 7 e 8) no período entre 83 e 904 dias. Estes resultados indicam que houve migração do etanol para a zona saturada em toda a área experimental, e não apenas na região próxima à fonte. Inicialmente a infiltração do etanol na região da fonte ocorreu pelos canais de drenagem formados pelas sucessivas elevações e rebaixamentos do nível d' água. As frequentes oscilações do aquífero permitiram que o etanol atingisse rapidamente (12 dias) a zona saturada. A elevada solubilidade do etanol permitiu sua rápida migração através da zona vadosa, especialmente devido ao aumento da umidade do solo (MassDEP, 2011), provocada pela elevação do nível d' água anterior à liberação do E85. O transporte do etanol dissolvido na água subterrânea para regiões distantes da fonte se deu por advecção e dispersão, conforme se observa na dinâmica da migração do brometo (traçador), composto que não sofreu biodegradação (Figura 7). Aos 83 dias as maiores concentrações de brometo se situavam a 1 m da fonte, enquanto que aos 455 dias, aproximadamente um ano depois, o centro de massa de brometo já estava a 10 m de distância da fonte (Figura 7), podendo-se considerar uma velocidade média de deslocamento deste ânion no período de 9m/ano. Como

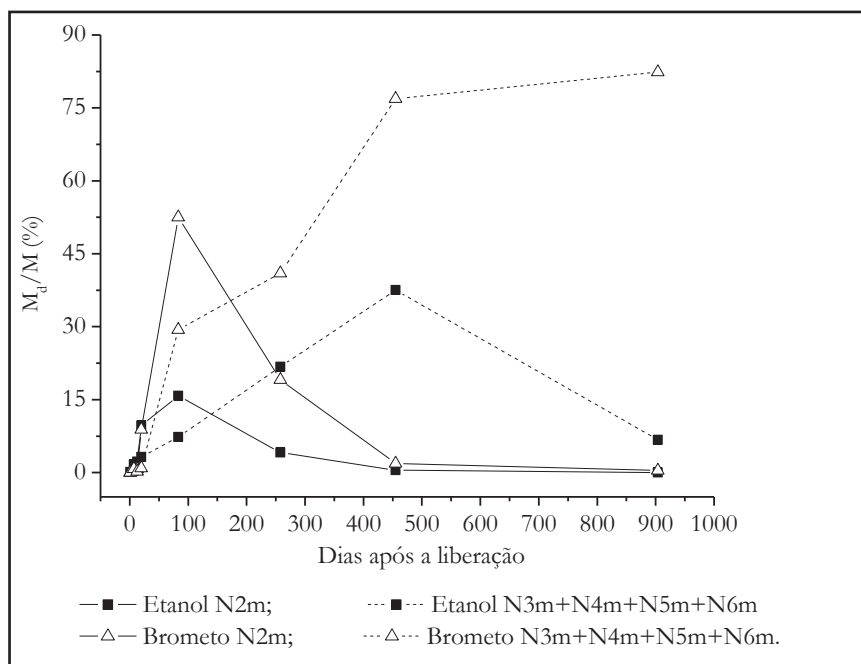


Figura 6 - Massa dissolvida total (M_d)/Massa Liberada (M) (%) de etanol e brometo na zona saturada por profundidade (nível) de monitoramento

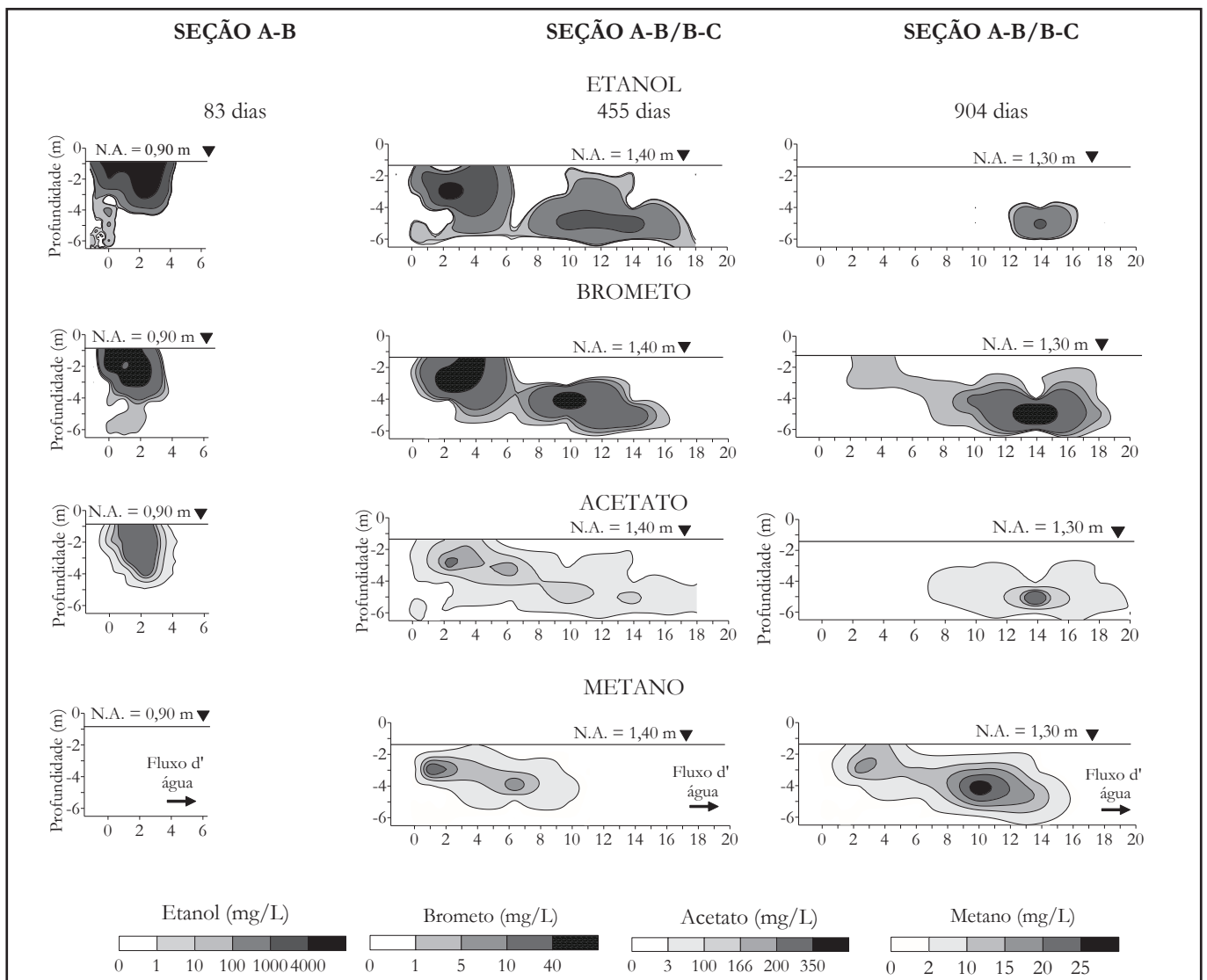


Figura 7 - Distribuição espacial de etanol, brometo, acetato e metano na água subterrânea. As seções verticais AB e BC estão identificadas na Figura 2A e 2B. O eixo X corresponde à distância do poço monitorado a partir da fonte (m). A linha contínua indica o nível d' água à época da coleta, e o fluxo d' água é indicado pelas setas

a velocidade da água subterrânea (processo advectivo) para a área foi avaliada entre 5-6m/ano (COSTA & CORSEUIL, 2007), estima-se que o processo dispersivo tenha tido papel fundamental no transporte dos solutos (brometo e etanol) na área do experimento. Assim, a transferência do etanol da zona vadosa para a zona saturada ocorreu devido às oscilações do nível d' água, enquanto o seu transporte para regiões distantes da fonte se deveu ao transporte advectivo e dispersivo.

Além disso, o etanol e brometo não só atingiram a zona saturada, como também alcançaram níveis mais profundos do aquífero (6 m) influenciados pela intensa infiltração da água da chuva no solo. A variação do nível freático e a alta pluviometria na área experimental diminuíram a concentração do etanol na franja capilar, diminuindo os efeitos de densidade que poderiam impedir que o etanol migrasse para a fase dissolvida da pluma de contaminação. A migração do brometo para regiões mais profundas da zona saturada também foram relatadas em experimento de campo por Abit et. al. (2008), após a incidência

de 176 mm em 84 dias.

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 7 e 8), e podem ser detectados mesmo após períodos longos de remoção da fonte (MA; RIXEY; ALVAREZ, 2015). Devido à elevada solubilidade do acetato em água, suas plumas abrangeram espacialmente as áreas ocupadas pelas plumas de etanol, havendo sobreposição das plumas (etanol e acetato) na zona saturada. Freitas e 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, 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 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

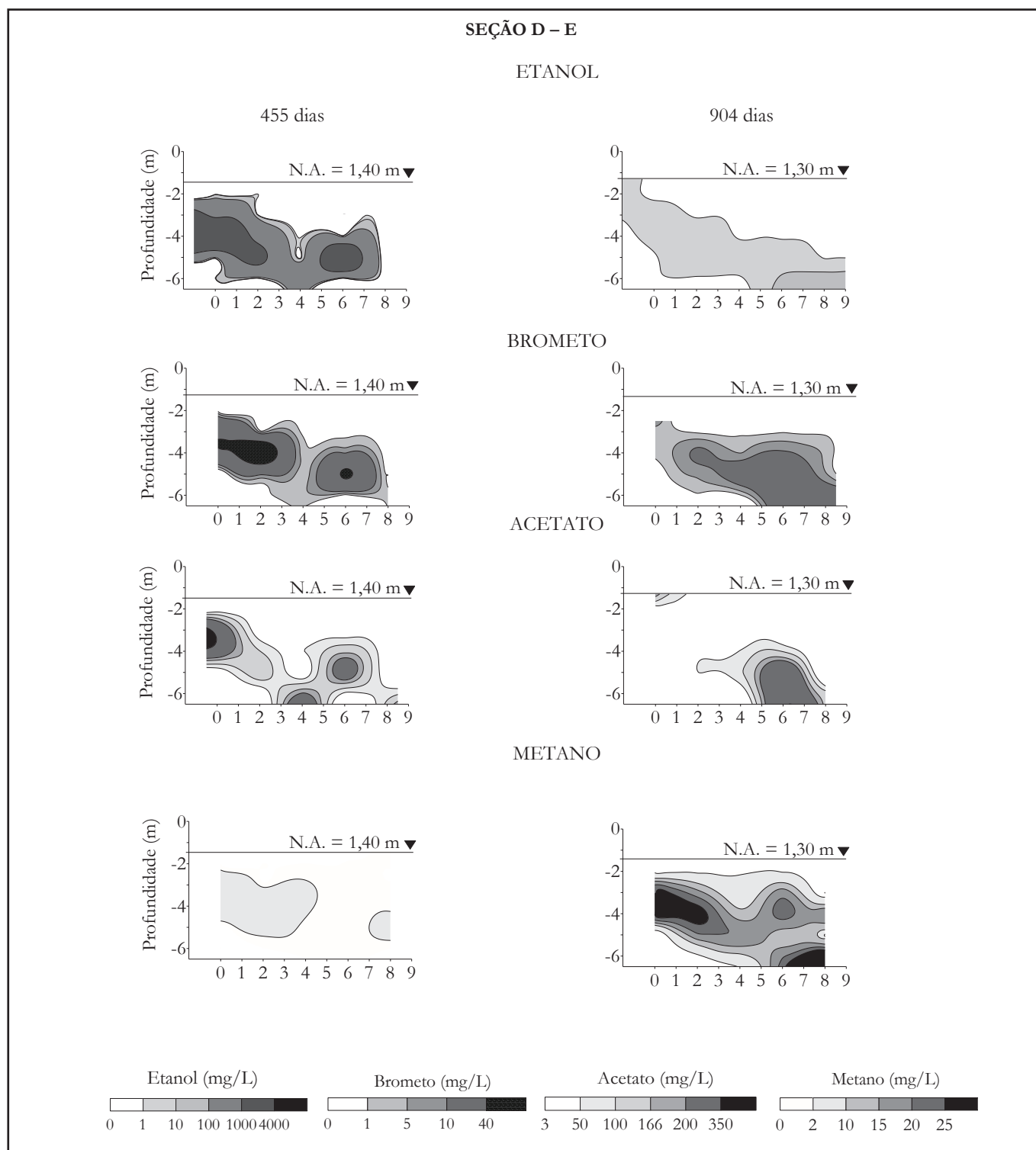


Figura 8 - Distribuição espacial de etanol, brometo, acetato e metano na água subterrânea. A seção transversal DE está identificada na Figura 2A. O eixo X corresponde à distância do poço monitorado a partir da fonte (m). A linha contínua indica o nível d' água à época da coleta. Não foram analisadas amostras destes poços aos 83 dias

contaminantes monoaromáticos.

A dinâmica das plumas na água subterrânea depende de características dos compostos, como a solubilidade e capacidade de biodegradação. No experimento do E85, o etanol, brometo e acetato apresentaram perfis de plumas semelhantes até 455 dias (Figura 7), já que estes ânions apresentam elevada

solubilidade em água (MORGAN, 2011), assim como o etanol. A diferença no comprimento das plumas de etanol, acetato e brometo aos 904 dias ocorreu devido ao processo de biodegradação do etanol. Devido ao fato do brometo ser recalcitrante, ele manteve a extensão da pluma até os 904 dias, atingindo maiores profundidades do aquífero (5m). Aos 455 dias havia dois centros

da pluma do traçador (brometo): o primeiro entre 2 e 4 m, e o segundo a 10 m da fonte. Aos 904 dias, o primeiro centro se deslocou para 14 m na direção do fluxo subterrâneo devido ao transporte advectivo (5m/ano) e dispersivo, assim como o segundo, se deslocou para uma região além da seção B-C, ou seja, o brometo ultrapassou o poço P33 (Figura 2). Devido ao processo de biodegradação, a dinâmica das plumas de etanol e acetato tiveram um comportamento diverso da pluma de brometo. As plumas destes dois compostos migram na direção do fluxo subterrâneo até os 455 dias, devido às elevadas solubilidades do etanol e do acetato, e posteriormente apresentaram significativa redução aos 904 dias devido à biodegradação do etanol a acetato, e a conversão a metano. No período em que as plumas de etanol e acetato atingiram as menores extensões (904 dias), a pluma de metano se estendeu e apresentou as maiores concentrações. A presença de maiores concentrações de metano, aos 904 dias, que nos períodos anteriores pode ser justificada pela conversão do acetato, sendo que este ânion já foi descrito como responsável por contribuir para a geração de metano na água subterrânea mesmo após longo período de remoção da fonte (MA; RIXEY; ALVAREZ, 2015). O acúmulo de acetato na água subterrânea pode ter inibido a metanogênese (CORSEUIL et al., 2011), o que também pode ter influenciado o aparecimento do metano somente aos 904 dias, quando as concentrações de acetato diminuíram devido ao seu transporte advectivo/dispersivo ou pela diluição provocada pela infiltração da água de chuva. Portanto, o comportamento das plumas de brometo, etanol, acetato e metano foi influenciado tanto pela solubilidade destes compostos, como pela dinâmica do processo de biodegradação do etanol e formação dos seus subprodutos metabólicos.

CONCLUSÕES

Neste experimento de campo, a liberação controlada na zona não saturada de 200L de E85 em solo arenoso com significativa variação do nível freático, levou à migração do etanol para a zona saturada do aquífero. 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 evidenciou a permanência destes compostos na zona saturada.

A chuva é fator importante na recarga do aquífero, já que as variações constantes do nível d'água foram determinantes na migração do etanol para a zona saturada. Desta forma, no período sem chuvas, o nível d'água sofre o rebaixamento em relação ao nível atingido no período de intensa pluviosidade, ocasionando constantes drenagens da mistura etanol/água para a zona saturada. Com a continuidade das oscilações do lençol freático, o etanol é transportado verticalmente para regiões mais profundas do aquífero e com o transporte advectivo e dispersivo para regiões afastadas da fonte.

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 arenosos, a tomada de decisão sobre a escolha de tecnologias de remediação em casos de vazamentos de biocombustíveis, deve levar em consideração a presença do etanol na zona saturada. Os efeitos da variação do nível d'água se detiveram a solos arenosos, sendo relevante a ampliação de estudos que considerem diferentes composições granulométricas para avaliar a transferência do etanol para a zona saturada.

AGRADECIMENTOS

Este estudo foi financiado pelo Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES) da Petrobras S/A e faz parte do projeto de pesquisa intitulado “PROJETO RESSACADA - Biotecnologias ambientais para biocombustíveis - Estudos de campo”.

REFERÊNCIAS

- ABIT, S. M.; AMOOZEGAR, A.; VEPRASKAS, M. J.; NIEWOEHNER, C. P. Solute Transport in the Capillary Fringe and Shallow Groundwater: Field Evaluation. *Vadose Zone Journal*, v. 7, n. 3, p. 890-898, Aug. 2008.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR 13781: armazenamento de líquidos inflamáveis e combustíveis - Manuseio e instalação de tanque subterrâneo*. Rio de Janeiro, 2009.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR 15495-1: poços de monitoramento de águas subterrâneas em aquíferos granulados Parte 1: Projeto e construção*. Rio de Janeiro, 2007.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. *NBR 16209: avaliação de risco a saúde humana para fins de gerenciamento de áreas contaminadas*. Rio de Janeiro, 2013.
- ANDERSON, J. E.; DiCICCO, D. M.; GINDER, J. M.; KRAMER, U.; LEONE, T. G.; RANEY-PABLO, H. E.; WALLINGTON, T. J. High octane number ethanol-gasoline blends; Quantifying the potential benefits in the United States. *Fuel*, v. 97, p. 585-594, July 2012.
- APHA - American Public Health Association. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 18th ed. Washington, 1992.
- CÁPIRO, N. L.; STAFFORD, B. P.; RIXEY, W. G.; BEDIENT, P. B.; ALVAREZ, P. J. J. Fuel-grade ethanol transport and impacts to groundwater in a pilot-scale aquifer tank. *Water Res.*, v. 41, n. 3, p. 656-664, Feb. 2007.
- CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Texto explicativo: Relação de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo 2014*. São Paulo, 2014. Disponível

em: <<http://areascontaminadas.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/45/2013/11/texto-explicativo1.pdf>>. Acesso em: 01 set. 2015.

CIMA - Conselho Interministerial do Açúcar e do Alcool. *Resolução Nº 1 de 04/03/2015*. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 06 mar. 2015.

CORSEUIL, H. X.; KAIPPER, B. I. A.; FERNANDES, M. Cosolvency effect in subsurface systems contaminated with petroleum hydrocarbons and ethanol. *Water Res.*, v. 38, n. 6, p. 1449 – 1456, Aug./Dec. 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. *Environ. Sci. Technol.*, v. 45, n. 8, p. 3422-3429, Mar./June 2011.

COSTA, C. C.; CORSEUIL, H. X. Importância do etanol na atenuação natural de águas subterrâneas impactadas por gasolina. *Eng. Sanit. Ambient.*, v. 13, n. 3, p. 259-265, 2007.

FREITAS, J. G.; BARKER, J. F. Denatured ethanol release into gasoline residuals, Part 1: Source behavior. *J. Contam. Hydrol.*, v. 148, n. 1, p. 67-78, May 2013a.

FREITAS, J. G.; BARKER, J. F. Denatured ethanol release into gasoline residuals, Part 2: Fate and transport. *J. Contam. Hydrol.*, v. 148, n. 2, p. 79-91, May 2013b.

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. *J. Contam. Hydrol.*, v. 125, n. 1-4, p. 70-85, July 2011.

LAGE, I. C. *Avaliação de metodologias para determinação da permeabilidade em meios porosos: a área experimental da Fazenda Ressacada, SC*. 2005. 119 f. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

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

LIDE, D. R. (Ed.). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005. Disponível em: <<http://www.hbcpnetbase.com>>. Acesso em: 25 set. 2015.

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 Res.*, v. 68, p. 479-486, Jan. 2015.

MassDEP. Massachusetts Department of Environmental Protection. *Large volume ethanol spills* – Environmental impacts and response options. New Hampshire, 2011. Disponível em: <<http://www.mass.gov/eopss/docs/dfs/emergencyresponse/special-ops/ethanol-spill-impacts-and-response-7-11.pdf>>. Acesso em: 05 out. 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, Nov.-Dec. 2003.

MCDOWELL, C.; POWERS, S. E. Mechanisms Affecting the Infiltration and Distribution of Ethanol-Blended Gasoline in the Vadose Zone. *Environ. Sci. Technol.*, v. 37, n. 9, p. 1803-1810, May 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 Resour. Res.*, v. 44, n. 7, W07418, July 2008.

MORGAN, S. L. *Solubility Rules*. Teach Resources and Tutorials. Columbia: University of South Carolina, 2011. Disponível em: <<http://www.chem.sc.edu/faculty/morgan/resources/solubility>>. Acesso em: 24 nov. 2015.

NUTTING, P. G. Physical analysis of oil sands. *Am. Assoc. Petroleum Geologists Bul.*, v. 14, p. 1337-1349, Oct. 1930.

PAUL, N. M.; FUCK, M. P.; DALCIN, R. B. Trajetórias Tecnológicas do Etanol: do Proálcool à Alcoolquímica. *Espacios*, v. 33, n. 9, p. 7, jan./jun. 2012.

SCHNEIDER, A. C. *Estudo em tempo real da migração de etanol na zona vadosa em experimento de campo*. 2012. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

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, Nov.-Dec. 2012.

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 Monit. Remediation*, v. 29, n. 3, p. 93-104, Summer 2009.

USDE - United States Department of Energy. *Ethanol*. Washington, 2015. Disponível em: <<http://www.afdc.energy.gov>>. Acesso em: 22 set. 2015.

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, 1999. Revision 0, v. 1.

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. *J. Contam. Hydrol.*, v. 105, n. 1-2, p. 1-17, Feb. 2009.

ZHANG, Y.; KHAN, I. A.; CHEN, X. H.; SPALDING, R. F. Transport and degradation of ethanol in groundwater. *J. Contam. Hydrol.*, v. 82, n. 3-4, p. 183-194, Jan. 2006.

Contribuição dos autores:

Wagner Cleyton Fonseca: Elaboração do texto e gráficos, interpretação dos resultados e fechamento do texto;

Cristina Cardoso Nunes: Interpretação dos resultados, revisão do texto e dos gráficos e fechamento do texto;

Marilda Fernandes: Realização das coletas, análises físico-químicas e interpretação de seus resultados;

Henry Xavier Corseuil: Coordenação técnico-científica, Interpretação dos resultados e fechamento do texto.