

Aplicação do modelo SCBR no gerenciamento de áreas  
contaminadas: análise da funcionalidade “áreas reativas” para  
simulação de tecnologias de bioestimulação

Priscilla Kern



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA E  
AMBIENTAL**

Priscilla Kern

**APLICAÇÃO DO MODELO SCBR NO GERENCIAMENTO  
DE ÁREAS CONTAMINADAS: ANÁLISE DA FUNCIONALIDADE  
“ÁREAS REATIVAS” PARA SIMULAÇÃO DE TECNOLOGIAS DE  
BIOESTIMULAÇÃO**

Trabalho submetido à Banca Examinadora  
como parte dos requisitos para Conclusão do  
Curso de Graduação em Engenharia Sanitária  
e Ambiental. – TCC II

Orientador: Prof. Henry Xavier Corseuil

Coorientadora: Prof. Cristina Cardoso Nunes

Florianópolis

2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Kern, Priscilla

Aplicação do modelo SCBR no gerenciamento de áreas contaminadas: análise da funcionalidade “áreas reativas” para simulação de tecnologias de bioestimulação / Priscilla Kern ; orientador, Henry Xavier Corseuil ; coorientadora, Cristina Cardoso Nunes. - Florianópolis, SC, 2016.  
93 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -  
Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico.  
Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Inclui referências

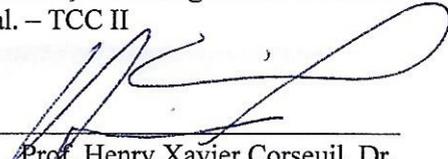
1. Engenharia Sanitária e Ambiental. 2. Águas subterrâneas. 3. bioestimulação. 4. SCBR. 5. áreas reativas.  
I. Xavier Corseuil, Henry. II. Cardoso Nunes, Cristina.  
III. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental. IV. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA  
E  
AMBIENTAL

Aplicação do modelo SCBR no gerenciamento de áreas contami-  
nadas: análise da funcionalidade “áreas reativas” para simulação de  
tecnologias de bioestimulação

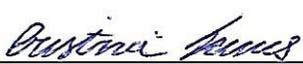
PRISCILLA KERN

Trabalho submetido à Banca Examinadora  
como parte dos requisitos para Conclusão do  
Curso de Graduação em Engenharia Sanitária  
e Ambiental. – TCC II



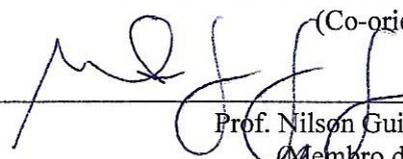
---

Prof. Henry Xavier Corseuil, Dr.  
(Orientador)



---

Prof. Cristina Cardoso Nunes, Dra.  
(Co-orientadora)



---

Prof. Nilson Guiguer, Dr.  
(Membro da Banca)



---

Karina L. Joussef, M. Sc.  
(Membro da Banca)

FLORIANÓPOLIS (SC)  
JULHO 2016



## AGRADECIMENTOS

Gostaria de deixar claro que estes agradecimentos não se tratam de um ritual ou uma obrigação, e sim da expressão de um sentimento profundo que cresceu ao longo não só da elaboração deste trabalho, mas de toda a graduação.

Agradeço à Universidade Federal de Santa Catarina e ao curso de Engenharia Sanitária e Ambiental, pela infraestrutura e equipe disponibilizada durante todos os anos de graduação.

Ao meu orientador, professor Henry, que me inspirou a estudar Engenharia Sanitária e Ambiental, me apoiou desde o início do curso, abrindo as portas do REMA, me apresentando ao mundo das águas subterrâneas. Deixo o meu muito obrigada também pela disponibilidade, confiança e acima de tudo, pelos seus ensinamentos.

À minha coorientadora, professora Cristina, sem a qual esse trabalho não teria sido possível. Sou muito grata por todas as conversas, aulas, discussões, ideias e experiências trocadas. Muito obrigada pelo seu entusiasmo, alegria, calma e persistência.

Aos membros da banca, Dr. Nilson Guiguer e M. Sc. Karina L. Joussef, pela disponibilidade e pelas contribuições na melhoria deste trabalho.

À toda equipe REMA que me acolheu de braços abertos e contribuiu de alguma maneira para este trabalho, seja através de ensinamentos compartilhados ou de boas conversas na hora do almoço.

Aos meus amigos e colegas da graduação, sem vocês eu não teria chegado até aqui. Aos meus amigos do Colégio de Aplicação, vocês são a minha família, muito obrigada por todo o carinho e suporte durante todos esses anos, vocês estiveram comigo nos momentos mais felizes e mais angustiantes dessa trajetória.

À minha mãe, que pode até não concordar com todas as minhas decisões, mas confia em mim e por isso me apoia sempre. Muito obrigada por dar credibilidade ao meu potencial e me ajudar a abrir todos os caminhos pelos quais eu passei para chegar até aqui.



A todos os meus amores.



*El sol empuja con su luz  
el cielo brilla renovando la vida.  
Y esto será siempre así,  
quedándote o yéndote.*

(Luis Alberto Spinetta)



## RESUMO

O uso de tecnologias de remediação para reabilitação de áreas contaminadas exige o estudo de alternativas adequadas para a área em estudo. O modelo matemático SCBR (Solução Corretiva Baseada no Risco) é uma ferramenta de apoio à tomada de decisão em ações preventivas e no gerenciamento ambiental de áreas contaminadas. No presente trabalho foi avaliada a funcionalidade denominada “áreas reativas” do modelo SCBR para a simulação de tecnologia de bioestimulação, tendo como base um experimento de campo, que utilizou a bioestimulação ativa com nitrato, em áreas contaminadas por gasolina brasileira. No referido modelo, áreas reativas representam regiões com propriedades diferenciadas dentro do domínio de simulação, sendo possível por meio do coeficiente de biodegradação simular a tecnologia em questão. No estudo específico, as dimensões da área reativa foram escolhidas em função dos resultados do experimento de campo. No cenário-remediação simulado, foi criada uma única área reativa, utilizando-se dois coeficientes de biodegradação, em função da dinâmica de biodegradação do etanol e benzeno ao longo do processo. No primeiro momento (entre 3 a 18 meses), foi considerado apenas o coeficiente de decaimento do etanol, no valor de  $4,8 \text{ ano}^{-1}$  e, após seu esgotamento, considerou-se o coeficiente do benzeno, entre 19 a 33 meses, no valor de  $13 \text{ ano}^{-1}$ . A comparação entre os comprimentos de plumas simuladas e medidas em campo se deu através do conceito de amplitude de localização. As simulações para o benzeno, composto tóxico, apresentaram melhores resultados que para o etanol, quando comparadas com os resultados de campo. Nos casos onde houve divergência entre o comprimento das plumas simuladas e medidas (erro entre 2 a 4 metros), prevaleceu o cenário mais conservador, considerado como resultado positivo, onde o comprimento da pluma simulada foi superior àquele da pluma medida. Sendo assim, a funcionalidade “área reativa” do SCBR mostrou-se eficaz na retração das plumas e biodegradação dos compostos químicos durante a simulação da tecnologia de bioestimulação, oferecendo ao gestor a possibilidade de visualizar o funcionamento e a eficácia da tecnologia a ser empregada.

**PALAVRAS-CHAVE:** Águas subterrâneas, bioestimulação, SCBR, áreas reativas.



## ABSTRACT

The use of remediation technologies for contaminated areas rehabilitation requires studies of the most appropriate alternatives for the specific area. The SCBR (Risk-Based Corrective Solutions) mathematical model is a support tool for making decisions about preventive actions and environmental management of contaminated areas. In this paper was assessed a feature called "reactive areas" of SCBR to a simulation of biostimulation of technology, based in a field experiment, wich have used active biostimulation with nitrate in contaminated areas with brazilian gasoline. In this model the reactive areas represent regions with different properties inside the simulation domain, being possible through the biodegradation coefficient simulate the technology in question. In this specific study the reactive area size was chosen in function of the results in the field experiment. In the simulated scenario a single reactive area was created with two different biodegradation coefficients due to the biodegradation dynamics of ethanol and benzene during the process. At first (between 3-18 months), was considered only the decay coefficient of ethanol in the amount of 4.8 year<sup>-1</sup>. After the ethanol exhausted it was considered the benzene decay coefficient (between 19 to 33 months) in the amount of 13 year<sup>-1</sup>. The comparison between the down lengths and simulated measurements in the field was through the concept of range of location. The simulations for benzene, a toxic compound, showed better results than ethanol when compared with the field results. In cases when there was divergence between the plumes length simulated and measured (margin of error: between 2 and 4 meters) it was prevailed the most conservative scenario, considered as a positive result, where the length of the simulated plume was higher than measured plume. Thus, the feature "reactive area" of the SCBR showed effective in plumes retraction and biodegradation and in the simulation of biostimulation technology, giving the manager the possibility to view the operation and effectiveness of the technology to be employed.

**KEYWORDS:** groundwater, bioestimulation, SCBR, reactive areas.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Planta da área experimental II da fazenda Ressacada.....	38
Figura 2: Distribuição e identificação dos poços de monitoramento e injeção. ....	39
Figura 3: Precipitação mensal na região de Florianópolis no período de 2004-2007.....	43
Figura 4: Esquema ilustrativo do modelo conceitual da fonte na zona saturada e não saturada do solo no SCBR. ....	45
Figura 5: Mapa potenciométrico e direção preferencial do fluxo obtidos com o modelo SCBR.....	57
Figura 6: Mapa de condutividade hidráulica obtido com o modelo SCBR. ....	58
Figura 7: Evolução da pluma de etanol na água subterrânea simulada no SCBR - Nível 2,3m - Cenário-controle .....	60
Figura 8: Evolução da pluma de benzeno na água subterrânea simulada no SCBR - Nível 2,3m - Cenário-controle. ....	61
Figura 9: Localização da fonte, dos poços de monitoramento e da área reativa.....	63
Figura 10: Evolução da pluma de Etanol e Nitrato na água subterrânea - Nível 2,3m - Cenário remediação.....	65
Figura 11: Comparação da evolução da pluma de etanol na água subterrânea - nível 2,3m (simulado e medido). Tempo 10 e 17 meses, cenário remediação.....	69
Figura 12: Comparação da evolução da pluma de etanol na água subterrânea - nível 2,3m (simulado e medido). Tempo 25 e 32 meses, cenário remediação.....	70
Figura 13: Comparação da evolução da pluma de benzeno na água subterrânea - nível 2,3m (simulado e medido). Tempo 10 e 17 meses, cenário remediação.....	73
Figura 14: Comparação da evolução da pluma de benzeno na água subterrânea - nível 2,3m (simulado e medido). Tempo 25 e 32 meses, cenário remediação.....	74



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades dos compostos BTEX. ....	6
Tabela 2: Propriedades físico-químicas do etanol.....	7
Tabela 3: Vantagens e limitações do sistema MPE. ....	15
Tabela 4: Vantagens e limitações do uso do <i>Pump and Treat</i> . ....	16
Tabela 5: Constante de decaimento de primeira ordem ( $k$ ) e meia-vida dos compostos BTEX. ....	19
Tabela 6: Coeficientes cinéticos para os compostos BTEX. ....	20
Tabela 7: Vantagens e limitações do uso da SVE. ....	21
Tabela 8: Reatividade dos oxidantes com outros compostos orgânicos	22
Tabela 9: Cinéticas de atenuação de primeira ordem ( $k$ ) dos BTEX individuais para os poços de monitoramento 4 na profundidade 2,0 metros na área experimental sob atenuação natural monitorada e na profundidade 2,3 metros na área experimental sob bioestimulação com injeção de nitrato. ....	27
Tabela 10: Quadro comparativo de modelos matemáticos para a simulação do transporte e biodegradação de contaminantes. ....	29
Tabela 11: Valores medidos de condutividade hidráulica do solo. ....	41
Tabela 12: Dados de entrada do Modelo SCBR.....	41
Tabela 13: Carga hidráulica utilizada nas simulações.....	42
Tabela 14: Fonte potencial de contaminação. ....	45
Tabela 15: Massa inicial e solubilidade efetiva do BTEX na fonte de contaminação.....	46
Tabela 16: Massa inicial de etanol na fonte de contaminação.....	46
Tabela 17: Massa de nitrato injetada no nível 2,3m durante a bioestimulação.....	49
Tabela 18: Principais propriedades físico-químicas do nitrato de sódio	50
Tabela 19: Configuração da Fonte de Nitrato .....	51
Tabela 20: Análise residual quantitativa dos valores de carga hidráulica medidos e simulados. ....	55
Tabela 21: Coeficientes de decaimento inseridos na "área reativa" .....	59
Tabela 22: Coordenadas da área reativa.....	63
Tabela 23: Análise da amplitude de detecção entre a pluma de etanol medida em campo e simulada.....	67
Tabela 24: Análise da amplitude de detecção entre a pluma de benzeno medida em campo e simulada.....	71



## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, o-Xileno, m-xileno e p-xileno.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

EPA – United States Environmental Protection Agency

REMA – Núcleo Ressacada de Pesquisas em Meio Ambiente

SCBR – Solução Corretiva Baseada no Risco

SVOCs - Compostos Orgânicos semi-Voláteis

VOCs - Compostos Orgânicos Voláteis



## GLOSSÁRIO

**Advecção:** Mecanismo de maior importância na migração de contaminantes. Através deste mecanismo, o contaminante dissolvido é transportado com o fluxo da água subterrânea na velocidade intersticial do meio poroso. As propriedades do aquífero responsáveis pelo fluxo advectivo são: porosidade efetiva ( $\eta_e$ ), gradiente hidráulico ( $dh/dL$ ) e da condutividade hidráulica ( $K$ ).

**Áreas Contaminadas:** Uma área é declarada contaminada sob investigação como sendo aquela em que comprovadamente for constatada, mediante investigação confirmatória, a contaminação com concentrações de substâncias no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado (i.e., acima dos valores de investigação).

**Atenuação natural:** Sob condições favoráveis, a atenuação natural constitui de uma tecnologia de remediação sem a intervenção humana capaz de reduzir, além das concentrações e da massa, a mobilidade e toxicidade dos contaminantes na água subterrânea. Neste caso, a remediação natural pode ser encontrada sob os termos de remediação ou biorremediação intrínseca, remediação passiva, biodegradação natural, etc.

**Biodegradação:** Processo pelo qual os compostos orgânicos são transformados em produtos metabólicos. A biodegradação de compostos orgânicos é responsável principalmente pela redução da massa dos contaminantes e da taxa de migração dos mesmos em relação à velocidade média de infiltração das águas subterrâneas.

**Fase livre:** A fase livre ou NAPL (Non Aqueous Phase Liquid) é constituída por compostos orgânicos imiscíveis em água e que servem como fonte potencial para geração de plumas de contaminação. Podem ser mais espessos em casos onde o sistema freático é pouco dinâmico, e pouco permeável (várzeas) e/ou de acordo com o volume de produto derramado. Por ser imiscível em água e densidade menor que da água subterrânea, aparece como uma camada sobre o lençol freático ou franja capilar;

**Gerenciamento de áreas contaminadas:** O gerenciamento de áreas contaminadas constitui de um conjunto de medidas tomadas com o intuito de

minimizar o risco proveniente da existência de áreas contaminadas, à população e ao meio ambiente.

**Intervenção:** Intervenção é uma ferramenta que permite testar ações que alteram o cenário simulado, em um momento posterior ao início do derramamento.

**Modelos matemáticos:** A modelagem matemática pode ser utilizada para estimar futuras concentrações em pontos de exposição contaminados, não contaminados ou em pontos onde não existem dados de monitoramento.

**Pluma de contaminação:** Delimitação da extensão da contaminação de um meio (água, ar e solo)

**Valores orientadores:** Concentrações de substâncias químicas que fornecem orientação sobre a qualidade e as alterações do solo e da água subterrânea.

**Zona de mistura:** Representa a espessura vertical da pluma de contaminação na zona saturada

**Zona não saturada ou Zona vadosa:** Zona entre a superfície da terra e a franja capilar caracterizada por poros preenchidos predominantemente por ar e em menor quantidade por água. O teor de umidade é inferior ao da saturação e a pressão é inferior à pressão atmosférica.

**Zona saturada:** Região do aquífero onde todos os vazios estão totalmente preenchidos por água. Fica situada abaixo da superfície freática e nela todos os vazios existentes no terreno estão preenchidos com água.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>3</b>
2.1	Objetivo Geral.....	3
2.2	Objetivos Específicos .....	3
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>5</b>
3.1	Caracterização dos contaminantes da gasolina comercial brasileira	5
3.2	Fluxo subterrâneo .....	7
3.2.1	Conceitos de hidrogeologia para aquíferos não confinados	8
3.3	Transporte de Contaminantes .....	10
3.3.1	Advecção .....	11
3.3.2	Dispersão hidrodinâmica .....	11
3.3.3	Sorção e Retardo.....	11
3.3.4	Biodegradação .....	12
3.4	Tecnologias de Remediação .....	13
3.4.1	Sistema de Extração Multi-Fásica (MPE).....	14
3.4.2	Sistema de Bombeamento e Tratamento ( <i>Pump and Treat</i> )	15
3.4.3	Recuperação de Fase Livre .....	17
3.4.4	Atenuação Natural Monitorada (ANM).....	17
3.4.5	Remoção de Solo/resíduo .....	20
3.4.6	Extração de Vapores do Solo (SVE).....	21
3.4.7	Oxidação/redução química.....	21
3.4.8	Biorremediação.....	23
3.5	Bioestimulação com injeção de nitrato .....	26
3.6	Modelos matemáticos para simulação do transporte e biodegradação de contaminantes e tecnologias de remediação .....	28

3.6.1	SCBR.....	30
3.6.2	Modflow .....	35
3.6.3	Feflow.....	35
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>37</b>
4.1	Local.....	37
4.1.1	Georreferenciamento .....	39
4.2	Características Hidrogeológicas .....	39
4.3	Calibração do fluxo subterrâneo.....	43
4.4	Simulação do fluxo subterrâneo .....	44
4.5	Simulação de contaminantes .....	44
4.5.1	Inserção da fonte do produto gasolina brasileira no SCBR	45
4.5.2	Derramamento controlado .....	45
4.5.3	Injeção de nitrato e dimensão da Área Reativa.....	47
4.6	Configuração de Cenários .....	51
4.7	Avaliação da funcionalidade “Áreas Reativas” .....	52
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>55</b>
5.1	Calibração do Modelo SCBR .....	55
5.2	Fluxo.....	55
5.3	Caracterização e simulação dos cenários.....	59
5.3.1	Intervenções.....	62
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>77</b>
<b>7</b>	<b>RECOMENDAÇÕES .....</b>	<b>79</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>81</b>
	<b>APÊNDICE I - Tabela dos Poços de Monitoramento inseridos no SCBR.....</b>	<b>90</b>
	<b>APÊNDICE II – Cálculo do coeficiente de retardo do benzeno e etanol na área de estudo.....</b>	<b>93</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Os hidrocarbonetos derivados de petróleo representam um dos mais importantes grupos de compostos químicos devido a sua abundância natural, importância industrial, e, principalmente, ao seu intenso uso como fonte de energia primária mundial.

Como consequência de sua ampla utilização, os impactos ambientais causados pelo petróleo e seus derivados são uma grande preocupação atualmente. Esta preocupação se deve tanto a um crescente consenso mundial relativo à preservação da qualidade do solo, água e ar, como, principalmente, aos inúmeros episódios de liberação dos derivados de petróleo no meio ambiente, causados por meio de acidentes em regiões costeiras e continentais. A liberação dos derivados de petróleo ocorre geralmente durante o transporte e a estocagem destes produtos, por meio de vazamentos em tanques de armazenamento (subterrâneo e superficial) e oleodutos (TESTA & WINEGARDNER, 2000). Um dos mais graves problemas, envolvendo derivados de petróleo, está relacionado à poluição dos recursos hídricos, e à contaminação de aquíferos que são usados como fontes de abastecimento de água para o consumo humano (FUNASA, 2004).

Dado o crescente número de contaminações e a necessidade do emprego de tecnologias de remediação para reduzir o impacto das contaminações (CETESB, 2015), os modelos matemáticos desempenham um papel importante para avaliar a eficiência das mesmas. Os resultados das pesquisas realizadas na Fazenda Ressacada (UFSC/SC), desde 1998, no desenvolvimento de tecnologias de remediação, motivaram a UFSC (Universidade Federal de Santa Catarina) e a PETROBRAS (Petróleo Brasileiro S.A) a desenvolver um modelo matemático para auxiliar na gestão e prevenção de áreas impactadas. A primeira versão do modelo matemático SCBR (Solução Corretiva Baseada no Risco – SCBR 1.0) em parceria com a ESSS (*Engineering Simulation and Scientific Software*) foi lançada em 2003. Inicialmente, o modelo numérico bidimensional foi desenvolvido para avaliar os impactos na água subterrânea de eventuais derramamentos de combustíveis, incluindo o etanol. Atualmente, na versão 3.1, além da simulação do fluxo e do transporte de contaminantes na zona saturada (2D horizontal) e não saturada (1D vertical), o SCBR permite a realização de planos de amostragens de solo e água subterrânea, avaliação de risco à saúde humana, determinação de estimativas de solo contaminado a ser retirado (cubagem), simulação de técnicas de remediação de aquíferos e avaliação de cenários acidentais de forma preventiva.

O modelo matemático SCBR simula tecnologias de remediação como barreiras físicas, bombeamentos e cubagem. Além disso, a funcionalidade “áreas reativas” permite simular processos de bioestimulação. As áreas reativas representam regiões com propriedades diferenciadas dentro do domínio de simulação, sendo possível por meio do coeficiente de biodegradação (coeficiente de decaimento ou meia vida), simular uma bioestimulação. A bioestimulação permite acelerar o processo de biodegradação dos contaminantes através da injeção de receptores de elétrons na área impactada. O presente trabalho é baseado nos resultados obtidos por Costa (2008) na área experimental com liberação controlada de gasolina comercial brasileira e bioestimulação com nitrato. No referido experimento, em 2008, comprovou-se que a diminuição na migração das plumas contaminantes esteve diretamente relacionada com a quantidade de nitrato injetada em cada profundidade monitorada e a disponibilidade de oxigênio dissolvido. Devido a bioestimulação, a pluma dos compostos BTEX apresentou tanto retração quanto inibição de seu avanço na água subterrânea (COSTA, 2008).

O gerenciamento de áreas contaminadas constitui de um conjunto de medidas que têm o intuito de minimizar o risco proveniente da existência de áreas contaminadas à saúde humana. A existência de modelos matemáticos que possam simular tecnologias de remediação auxilia na tomada de decisões em casos de contaminações. Assim, este trabalho tem o intuito de avaliar o uso da ferramenta “áreas reativas” para simular a bioestimulação com nitrato em uma área impactada com gasolina brasileira a partir de um experimento de campo realizado na Fazenda Experimental Ressacada (REMA/UFSC). o objetivo deste trabalho é avaliar a funcionalidade “áreas reativas” para simular tecnologias de bioestimulação a partir de um experimento de campo realizado na Fazenda da Ressacada (UFSC/SC) com a bioestimulação com nitrato para uma área impactada com gasolina comercial brasileira.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Avaliar a funcionalidade denominada “áreas reativas” do modelo matemático SCBR (Solução Corretiva Baseada no Risco) para simulação de tecnologias de bioestimulação, em áreas contaminadas por gasolina brasileira, tendo como base um experimento de campo de bioestimulação ativa com nitrato.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Calibrar o fluxo subterrâneo para a área em estudo;
- Calibrar o transporte das plumas de etanol e benzeno após criação de áreas reativas por meio do coeficiente de biodegradação;
- Avaliar o comprimento das plumas (etanol e benzeno) simuladas no SCBR em relação ao comprimento das plumas obtido através dos dados de campo;
- Avaliar a funcionalidade “áreas reativas” para a simulação de tecnologias de bioestimulação.



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Caracterização dos contaminantes da gasolina comercial brasileira

Os derivados de petróleo são formados por uma mistura complexa de compostos orgânicos. Esses combustíveis são formulados a partir de diferentes tipos de refinação para atender às especificações industriais de propriedades físicas e padrões de desempenho. Além de uma combinação de tipos de refinação, também são usados aditivos e agentes de mistura para melhorar o desempenho e a estabilidade do combustível (GUIGUER, 2000).

As gasolinas são compostas de numerosos constituintes (algumas centenas) e a maior parte desses constituintes é classificada como alifáticos ou como aromáticos. Os compostos alifáticos incluem constituintes como o butano, o penteno e o octano. Os compostos aromáticos incluem constituintes como o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno e os xilenos (BTEX) (GUIGUER, 2000).

No caso de derramamentos em águas superficiais e na superfície do solo, a volatilização e o principal processo de transporte e partição destes compostos no ambiente, como indicado pela pressão de vapor e pelos valores da constante da Lei de Henry. A pressão de vapor e a medida da tendência de um composto orgânico de volatilizar e a constante da lei de Henry mede a partição ar/água e caracteriza a abundância de um composto na fase gasosa em relação a fase aquosa (SCHWARZENBACH et al., 2003).

Do ponto de vista ambiental, os principais contaminantes encontrados na gasolina são os hidrocarbonetos aromáticos, conhecidos como BTEX, pois dentre os compostos que compõem a gasolina pura são os que possuem maior solubilidade em água, além de tóxicos e até carcinogênicos, como é o caso do benzeno. (USEPA, 1996). Na Tabela 1 são mostradas as principais propriedades dos compostos BTEX.

Tabela 1: Propriedades dos compostos BTEX.

Propriedades	<i>Benze- no</i>	<i>Tolue- no</i>	<i>Etil- ben- zeno</i>	<i>o-xi- leno</i>	<i>m-xi- leno</i>	<i>p-xi- leno</i>
<b>Fórmula</b>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>			
<b>Massa es- pecífica (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0,88	0,86	0,86	0,88	0,86	0,86
<b>Peso Mole- cular (g/mol)</b>	78	92	110	110	110	110
<b><sup>1</sup>Koc (L/Kg)</b>	61,7	140	204	382,9	382,9	382,9
<b><sup>2</sup>LogKow (-)</b>	2.1	2.7	3.2	3.2	3.1	3.2
<b>Solubili- dade em água (mg/L)20°C</b>	1800	530	170	180	160	160
<b>Pressão de Vapor</b>	95,0	28,0	9,6	6,6	8,3	8,8
<b><sup>3</sup>HLC (atm- m<sup>3</sup>/mol)</b>	0,006	0,007	0,008	0,005	0,007	0,007
<b><sup>4</sup>CMP(µg.L<sup>-1</sup>)</b>	5	170	180		300	

<sup>1</sup>Koc = Coeficiente de Partição carbono orgânico;

<sup>2</sup> LogKow = Log Coeficiente de partição octanol-agua;

<sup>3</sup>HCL = Coeficiente da Lei de Henry.

<sup>4</sup>CMP = Concentração Máxima Permitida (Portaria 518 do Ministério da Saúde).

Fonte: USEPA, 2014; CETESB 2013.

Os dados apresentados na Tabela 1 são os mesmos utilizados no banco de dados do Modelo SCBR, com a exceção do coeficiente de partição de carbono (Koc). O coeficiente de partição (Koc) do benzeno (154,8 L/Kg) existente no banco de dados do SCBR (atualização de novembro de 2014), geram valores muito elevados de retardo, não condizentes com os processos observados em campo. Desta forma, optou-se

por utilizar o valor de Koc, para o benzeno disponível no banco de dados das planilhas CETESB (2013) para avaliação de risco, retirado do documento “Soil Screening Guidance: Technical Background Document” publicado pela USEPA em 1996.

O etanol é utilizado misturado na gasolina automotiva brasileira como aditivo oxigenado (20-26 % v/v) e como combustível opcional em todo o território nacional. Em cenários de contaminação na subsuperfície, o etanol pode ser degradado sob condições aeróbias e anaeróbias muito mais rápido do que os constituintes da gasolina. Essa utilização preferencial de substrato pelos micro-organismos, aparentemente, está relacionada a uma repressão catabólica quando um substrato mais facilmente degradável está disponível em altas concentrações. (CHAPELLE, 2001; LOVANH et al., 2002). As principais propriedades físico-químicas do etanol são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2: Propriedades físico-químicas do etanol

<b>Fórmula</b>	<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O</b>
<b>Massa específica (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0,789
<b>Peso Molecular (g/mol)</b>	46,1
<b><sup>1</sup>Koc (L/Kg)</b>	1,19
<b><sup>2</sup>LogKow (-)</b>	-0,002
<b>Solubilidade em água (mg/L) 20°C</b>	789000
<b>Pressão de Vapor</b>	59,3
<b><sup>3</sup>HLC ((mg/L)/(mg/L))</b>	2,04E-04
<b>CMP<sup>4</sup>(µg.L<sup>-1</sup>)</b>	-

Fonte: USEPA, 2014.

### 3.2 Fluxo subterrâneo

As formações geológicas saturadas formadas por rochas permeáveis, que contêm água em quantidade suficiente para servir como fontes de abastecimento são chamadas de aquíferos. (BEDIENT et al., 1999)

A água no meio subterrâneo pode mover-se pelos poros ou vazios originais da rocha (porosidade primária) ou nas fissuras e cavidades de dissolução, desenvolvidas após a sua formação (porosidade secundária). A porosidade primária ocorre geralmente excetuando-se algumas rochas

vulcânicas nas rochas sedimentares, dando origem aos aquíferos porosos (FETTER, 1994).

O aquífero livre ou freático é aquele constituído por uma formação geológica permeável e superficial, totalmente aflorante em toda sua extensão, e limitado na base por uma camada impermeável. A superfície superior da zona saturada esta em equilíbrio com a pressão atmosférica, com a qual se comunica livremente. Os aquíferos livres têm a chamada recarga direta. Em aquíferos livres o nível da água varia segundo a quantidade de chuva. São os aquíferos mais comuns e mais explorados pela população. São também os que mais apresentam problemas de contaminação (BORGHETTI, 2004).

### 3.2.1 Conceitos de hidrogeologia para aquíferos não confinados

Ao investigar os fatores que governam o fluxo de água através de meios porosos, Henry Darcy (1856) verificou que a vazão específica ( $Q$ ) através de um meio poroso é proporcional à diferença de carga de água existente entre dois pontos ( $dh$ ) e inversamente proporcional à distância entre estes dois pontos ( $dl$ ). Darcy também determinou que essa quantidade de fluxo é proporcional a condutividade hidráulica  $K$ . De acordo com a Equação (3.1). (FETTER, 1994).

$$Q = -K \frac{dh}{dl} \quad (3.1)$$

A lei de Darcy para o fluxo em três dimensões é análoga a definição para o fluxo em uma dimensão, Equação (3.2).

$$Q_x = -K_x \frac{dh}{dx} \quad Q_y = -K_y \frac{dh}{dy} \quad Q_z = -K_z \frac{dh}{dz} \quad (3.2)$$

Podemos entender a diferença de cargas hidráulicas ( $dh$ ) dividida pelo comprimento ( $dl$ ), como sendo a taxa de perda de carga por unidade de comprimento, o que recebe o nome de gradiente hidráulico. (FETTER, 1994).

O coeficiente de proporcionalidade  $K$  que aparece na lei de Darcy, pode ser chamado de condutividade hidráulica e leva em conta as características do meio, incluindo porosidade, tamanho, distribuição, forma e arranjo das partículas, e as características do fluido que está escoando (viscosidade e massa específica). (FETTER, 1994). A condutividade hi-

dráulica pode ser traduzida como a capacidade do meio poroso em transmitir água, ou seja, traduz a facilidade com que a água se desloca ao longo do perfil do solo, podendo seu valor ser determinado tanto em laboratório como em campo (BEDIANT et al., 1999)

A velocidade de Darcy ( $q$ ), também chamada de velocidade aparente ou descarga específica pode ser definida como a vazão ( $Q$ ) por unidade de área ( $A$ ). De acordo com a Equação (3.3).

$$q = \frac{Q}{A} \quad (3.3)$$

Entretanto este parâmetro ( $q$ ), mesmo tendo unidade de velocidade ( $LT^{-1}$ ), não representa a velocidade real do fluxo, já que a seção considerada ( $A$ ) representa a área total, ou seja, a área correspondente aos vazios e a área correspondente a parte sólida.

A área da seção transversal do escoamento pelos poros e bem menor que a área de seção do aquífero, e pode ser obtida multiplicando-se a área pela porosidade efetiva para fluxo, como mostra a Equação (3.4).

$$A_{POROS} = \eta_{ef} \times A_{TOTAL} \quad (3.4)$$

Portanto a velocidade linear média ( $v$ ), ou seja, a verdadeira velocidade de escoamento pelos poros será de acordo com a Equação (3.5). (FETTER, 1994)

$$v_x = \frac{Q}{(\eta_{ef} \times A_{TOTAL})} \quad (3.5)$$

A porosidade efetiva, segundo Fetter (1994), é um parâmetro que pode ser definido como a quantidade de água fornecida por unidade de volume do material, ou seja, a razão entre o volume de água efetivamente liberado de uma amostra de rocha porosa saturada e o volume total. Segue a Equação (3.6).

$$\eta_{ef} = \frac{V_D}{V} \quad (3.6)$$

Onde,  $V_D$  = volume de água drenada por gravidade;  $V$  = volume total.

Outro conceito importante para o estudo do fluxo em aquíferos é o do armazenamento específico ( $S_s$ ), que pode ser definido como a quantidade de água liberada de uma unidade de volume do material saturado ( $V_w$ ) por unidade de variação da carga hidráulica ( $dh$ ) e por unidade de volume do meio ( $V_t$ ), conforme a Equação (3.7) (FITTS, 2002).

$$S_s = \frac{dV_w}{V_t} \frac{1}{dh} \quad (3.7)$$

O armazenamento específico também pode ser dado pela Equação (3.8):

$$S_s = \rho_w(\alpha + \eta\beta) \quad (3.8)$$

Onde,  $\rho_w$  = densidade da água;  $g$  = aceleração da gravidade;  $\alpha$  = compressibilidade do aquífero;  $\eta$  = porosidade;  $\beta$  = compressibilidade da água.

### 3.3 Transporte de Contaminantes

Os quatro fenômenos principais que controlam a migração de compostos orgânicos no solo são: advecção, dispersão, adsorção e retardamento, e transformações químicas biológicas. (GUIGUER, 2000).

As propriedades físico-químicas que mais exercem influência sobre a mobilidade dos hidrocarbonetos são a massa molecular, a solubilidade em água, a pressão de vapor e os coeficientes de partição entre os meios, como a constante da Lei de Henry e os coeficientes de partição octanol/água e carbono orgânico/água (SCHWARZENBACH et al., 2003).

De acordo com a Lei de Raoult (SIENKO e PLANE., 1961), a partir da solubilidade aquosa do componente puro e da fração deste componente na gasolina pode-se calcular a concentração dos constituintes na fase aquosa. Admitindo-se que a gasolina se comporta como uma mistura orgânica ideal, a lei de Raoult é expressa por pela Equação (3.9).

$$C_w^i = s^i * x_s^i \quad (3.9)$$

Onde  $C_w^i$  é a concentração em equilíbrio do componente  $i$  na fase aquosa,  $s^i$  é a solubilidade do componente puro  $i$  na água e  $x_s^i$  é a fração molar do componente  $i$  na gasolina.

### 3.3.1 Advecção

A advecção é o processo mais importante na migração de contaminantes na subsuperfície, no qual o soluto é transportado junto com o fluxo subterrâneo e de acordo com a velocidade intersticial do meio poroso ( $v_x$ ). Este transporte é função das propriedades do aquífero (condutividade hidráulica ( $K$ ), porosidade efetiva ( $\eta_{ef}$ ) e gradiente hidráulico ( $\frac{dh}{dl}$ )) e independente das propriedades do contaminante, Equação (3.10). (DOMENICO & SCHWARTZ, 1998).

$$v_x = \frac{K}{\eta_{ef}} \frac{dh}{dl} \quad (3.10)$$

### 3.3.2 Dispersão hidrodinâmica

A dispersão hidrodinâmica, que inclui dispersão mecânica e difusão, é um processo importante na diluição dos contaminantes dissolvidos em água subterrânea. A dispersão hidrodinâmica é o processo pelo qual uma pluma de contaminante espalha-se em direções que são longitudinais e transversais à direção da migração da pluma (MACKAY et al., 1985).

A dispersão mecânica, composta pelas dispersões longitudinal (espalhamento paralelo ao fluxo) e transversal (espalhamento perpendicular ao fluxo) é influenciada pela heterogeneidade do meio, provocando as variações na velocidade e no escoamento. Essas variações são decorrentes da variedade no tamanho dos poros, da tortuosidade do caminho do fluxo e da fricção variável dentro de um poro individual. (BEDIENT et al., 1999).

A difusão é o processo molecular de transporte de massa em que o soluto se move de uma área de alta concentração para uma área de baixa concentração. Este processo resulta do movimento molecular translacional, vibracional e rotacional do contaminante no meio líquido (MACKAY et al., 1985).

### 3.3.3 Sorção e Retardo

A sorção é o processo pelo qual os contaminantes dissolvidos participam-se da água subterrânea e aderem às partículas da matriz do aquífero. A sorção de contaminantes dissolvidos na matriz do aquífero resulta no retardo dos contaminantes em relação à velocidade média do fluxo advectivo e na redução das suas concentrações em águas subterrâneas. A matéria orgânica e os minerais de argila são os componentes que têm

maior influência no processo de sorção dentro de um aquífero. Na maioria dos aquíferos, é a fração orgânica que tende a controlar a sorção de hidrocarbonetos dissolvidos. Dessa forma, quanto maior o teor de matéria orgânica no aquífero, maior será o retardo no deslocamento dos contaminantes. Além disso, quanto mais hidrofóbico for o composto, maior será o efeito da sorção (BEDIANT et al., 1999).

Para compostos com baixo potencial de sorção, utiliza-se o modelo de sorção linear, isto é, o potencial de sorção aumenta uniformemente com o aumento da concentração. O coeficiente de retardo para sorção linear, segundo Fetter (1994) é dado por pela Equação (3.11).

$$R = 1 + \frac{\rho_b \cdot K_d}{\eta_e} \quad (3.11)$$

Onde  $R$  é o coeficiente de retardo,  $\rho_b$  ( $\text{ML}^{-3}$ ) é a densidade do aquífero,  $K_d$  ( $\text{L}^3\text{M}^{-1}$ ) é o coeficiente de distribuição e  $\eta_e$  é a porosidade efetiva do aquífero.

O coeficiente ( $K_d$ ), para compostos orgânicos, pode ser determinado pelo produto do coeficiente de distribuição carbono orgânico ( $K_{oc}$ ) e pela fração de carbono orgânico ( $f_{oc}$ ) presente no aquífero, de acordo com a Equação (3.12).

$$K_d = K_{oc} f_{oc} \quad (3.12)$$

O coeficiente  $K_{oc}$  pode ser determinado em ensaios de laboratório ou encontrado em tabelas na literatura, para os compostos orgânicos de interesse. (FETTER, 1994)

A partir do retardo é possível calcular a velocidade de deslocamento do contaminante ( $v_c$ ) a partir da velocidade da água subterrânea ( $v_x$ ).

$$v_c = \frac{v_x}{R} \quad (3.13)$$

### 3.3.4 Biodegradação

O termo biodegradação é frequentemente utilizado para descrever uma variedade de processos biológicos onde os micro-organismos transformam os contaminantes orgânicos em produtos metabólicos. A biodegradação de compostos BTEX pode ser representada por reações de oxidação e redução através de micro-organismos ou na presença de receptores de elétrons e nutrientes, transformando-os em dióxido de carbono e

água. Estas transformações dependem das características hidroquímicas, geoquímicas, da população microbiana e das propriedades dos contaminantes (CHAPELLE, 2001).

Os compostos BTEX são biodegradáveis em condições aeróbias e anaeróbias, dependendo da disponibilidade de receptores de elétrons. Geralmente, os compostos encontrados na subsuperfície, que podem receber elétrons são o oxigênio, o nitrato, o ferro (III), o sulfato e o dióxido de carbono. O processo de metabolização de compostos orgânicos que utilizam o oxigênio como receptor final de elétrons é chamado de respiração aeróbia. Os produtos da respiração aeróbia são o dióxido de carbono, a água e o crescimento da biomassa celular. Na ausência de oxigênio, o processo chama-se respiração anaeróbia. Os subprodutos da respiração anaeróbia são: nitrogênio gasoso, ácido sulfídrico, ferro ferroso e metano, dependendo do receptor de elétrons utilizado (CHAPELLE, 2001).

Em resumo, para que a biodegradação ocorra são necessários os seguintes requisitos básicos (BEDIENT et al., 1999):

- a) A presença de micro-organismos capacitados a degradar.
- b) Fonte de energia.
- c) Fonte de carbono.
- d) Presença de receptores de elétrons ( $O_2$ ,  $NO_3^-$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_2$ ).
- e) Macro e micronutrientes (nitrogênio, fósforo, cálcio, etc.)
- f) Condições ambientais aceitáveis que não inibam o crescimento microbiano (temperatura, pH, salinidade, etc.).

### 3.4 Tecnologias de Remediação

A remediação de áreas contaminadas consiste na implementação de medidas que resultem no saneamento da área/material contaminado e/ou na contenção e isolamento dos contaminantes, de modo a atingir os objetivos aprovados a partir do projeto de remediação. Os trabalhos de remediação das áreas contaminadas devem ser continuamente avaliados de modo a verificar a real eficiência das medidas implementadas, assim como dos possíveis impactos causados aos bens a proteger pelas ações de remediação. O encerramento dessa etapa se dará, após anuência do órgão de controle ambiental, quando os níveis definidos no projeto de remediação forem atingidos. (CETESB, 1999)

Conforme o Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas, (CETESB, 2001) as tecnologias *in situ*, são aquelas onde o processo de remediação ocorre com a implementação de mecanismos que acelerem o processo de degradação dos contaminantes sem que eles necessitem ser

removidos. São exemplos de remediação *in situ* a biorremediação, e a extração de vapores. Os sistemas baseados na remediação *on site* ou *ex situ*, são aqueles onde através de bombeamento ou escavação, remove-se solo, água subterrânea e os contaminantes do subsolo e depois da separação de fases eles recebem tratamento nessa mesma área sem que seja necessário o seu transporte. E por último no sistema *off site* após a remoção e separação de fases, toda a massa removida é transportada para um local onde receberá o tratamento adequado ou será disposta. Serão apresentadas as principais tecnologias de remediação utilizadas no Brasil, suas vantagens e desvantagens.

### **3.4.1 Sistema de Extração Multi-Fásica (MPE)**

O sistema de extração multifásica é uma tecnologia de remediação *in situ* que combina as técnicas de bioventilação e remoção de massa a vácuo, possibilitando a extração da fase livre, fase vapor fase dissolvida na matriz do solo e estimulando o processo de biodegradação natural na zona insaturada. As fases, líquida e vapor extraídas são tratadas e coletadas para disposição ou re-injeção no solo, quando permitido pela legislação ambiental (USACE, 1999)

A extração multifásica ocorre por meio da instalação de um sistema de ventilação a vácuo em poços de extração distribuídos na área de interesse, visando criar uma zona de influência do sistema em toda a extensão da pluma de contaminação. Pela aplicação do vácuo nos poços de extração cria-se um gradiente de pressão dirigido para estes pontos, nos quais são extraídas a fase livre, vapor e dissolvida do contaminante. O gradiente de pressão é diretamente proporcional ao vácuo aplicado, assim, a eficiência na extração das diferentes fases do contaminante será função do sistema a ser implantado (NOBRE et al., 2003).

A Tabela 3 apresenta, de forma resumida, as vantagens e desvantagens do sistema.

Tabela 3: Vantagens e limitações do sistema MPE.

<b>Vantagens</b>	<b>Limitações</b>
Potencial biodegradação aeróbica de BTEX dissolvidos;	Requer bomba de vácuo ou soprador;
Remoção eficaz em locais de baixa permeabilidade, onde a única outra opção viável de reparação seria escavação;	Potencialmente maiores requisitos de tratamento, como resultado de emulsões NAPL e VOC;
Eficaz para remediação simultânea de fase dissolvida, vapor, residual e não aquosos;	Arranque inicial e os períodos de ajuste podem ser mais longos em comparação com abordagens convencionais de bombeamento;
Redução do número de poços necessários para recuperação;	Custos mais elevados custos de capital em comparação com abordagens convencionais de bombeamento;
Eficaz para a remediação da zona capilar;	Limitações de profundidade se aplicam a algumas configurações MPE;
Reduz a duração da reparação dos danos em comparação com abordagens convencionais de bombeamento;	

Fonte: Adaptado de EPA (2004)

### 3.4.2 Sistema de Bombeamento e Tratamento (*Pump and Treat*)

A tecnologia *Pump and Treat* (Bombeamento e Tratamento / Controle Hidráulico), refere-se ao processo físico de extração de águas contaminadas da zona saturada, através de poços de extração, e seu tratamento acima do solo (*on-site*), podendo também ser transportado para um

sistema fora do sítio (*off-site*), utilizando diversas tecnologias com o objetivo de atingir o nível de descontaminação desejável. (TAVARES, 2013) Uma vez recuperada é reinjetada no aquífero ou em um corpo d'água de superfície como um lago ou rio.

Os sistemas de bombeamento podem ser projetados para atender dois diferentes objetivos: prevenir que a contaminação se espalhe ou para remover a massa de contaminantes. O uso desta tecnologia atualmente está em baixa devido ao tempo necessário para atingir os objetivos e a ineficácia do sistema.

O *Pump and Treat* pode ser aplicado em locais onde a água subterrânea está contaminada com uma variedade de materiais dissolvidos, incluindo os compostos orgânicos voláteis (VOCs), e os compostos orgânicos semi-voláteis (SVOCs), combustíveis e metais dissolvidos (NORRIS et al, 1993). As vantagens e desvantagens encontram-se na Tabela 4.

**Tabela 4: Vantagens e limitações do uso do *Pump and Treat*.**

<b>Vantagens</b>	<b>Limitações</b>
Simple projeção e operação; Flexibilizaçãodo projeto – os poços podem ser adicionados posteriormente.	O tempo de tratamento é muito longo, variando entre 5 a 50 anos;
Trata todos os tipos de contaminação dissolvida (móvel);	Não pode ser aplicado em solos de argila ou rocha fraturada;
Rápida implementação;	Na maioria dos casos os padrões de potabilidade de água não são atingidos;
É compatível com outras tecnologias de remediação, tais como a extração a vácuo, aspersão de ar e a captura com ar;	Não é efetivo para contaminantes adsorvidos pelo solo;
A perturbação no local é mínima. Deixando apenas uma pequena “pegada” sobre a paisagem em relação a outras tecnologias de remediação;	Custos elevados com operação, manutenção e com o sistema de monitoramento.
É um dos únicos processos possíveis na contenção de plumas a grandes profundidades.	

Fonte: NORRIS et al., 1993; TAVARES, 2013.

### 3.4.3 Recuperação de Fase Livre

A fase livre é considerada a ocorrência de substância ou produto em fase separada e imiscível quando em contato com a água ou o ar do solo (Art. 3º, Inciso XIII da Lei. 13.577, ALESP,2009). Também conhecida como LNAPL (*Light non-aqueous phase liquids* - líquido leve em fase não aquosa), constitui de uma solução de compostos orgânicos (ex. hidrocarbonetos de petróleo) o qual é menos denso que a água e uma camada separada que flutua na superfície da água. Se o produto não se encontra em fase livre é chamado de DNAPL (*dense non-aqueous phase liquids* - líquido não aquoso mais denso que a água), caracterizados por serem mais densos que a água

Usualmente, a remoção de LNAPL é o passo inicial na remediação de um aquífero, dado que a fase livre costuma representar grande parte da massa de contaminantes, além de atuar como fonte contínua de contaminação em fase dissolvida e adsorvida (SUTHERSAN, 2001). Porém, o volume de produto em fase livre recuperável é significativamente menor que o volume derramado. Esse fato pode ser o resultado da ação conjunta de diversos fatores, entre eles a biodegradação e volatilização, porém o mais importante é a retenção capilar (HUNT et al., 1988). Existem quatro técnicas gerais utilizadas para remover a fase livre (EPA, 1996):

- Remoção da fase livre com skimmers
- Remoção da fase livre associado ao rebaixamento do nível d'água;
- Extração de vapores/extração de água subterrânea;
- Recuperação de fase dupla (líquido/vapor).

### 3.4.4 Atenuação Natural Monitorada (ANM)

O termo “atenuação natural” tem sido empregado para descrever a remediação passiva de solo que envolve a ocorrência de diversos processos, de origens naturais, como a biodegradação, a volatilização, a dispersão, a diluição e a adsorção, promovidos na subsuperfície. Dentre estes, somente a biodegradação, facilitada por micro-organismos, destrói fisicamente os contaminantes de interesse (ANDRADE et al, 2010). Neste caso, esses micro-organismos passam a utilizar em seus metabolismos os compostos orgânicos poluentes como fontes de carbono, provocando, então, a redução das concentrações dessas substâncias ao longo do tempo (ROBB et al., 2001)

A principal vantagem do processo de atenuação natural é que, mesmo sem o acréscimo de nutrientes no solo ou a adequação de qualquer condição ambiental, a redução do contaminante pode acontecer de ma-

neira eficiente e contínua (ANDRADE, 2010). Na ANM ocorra biodegradação completa dos contaminantes e não somente a transferência de local ou mudança de fase dentro do ambiente, levando a geração ou transferência de resíduos. (WIEDEMEIER, 1999).

A principal limitação está relacionada ao longo período de monitoramento necessário para a completa remediação, processos de atenuação natural costumam durar de meses a anos. Por isso, o tempo e a porcentagem de degradação dos contaminantes podem ser muito lentos e até imprevisíveis devido a variação nas condições hidrogeológicas (direção e velocidade do fluxo da água subterrânea, disponibilidade dos doadores e receptores de elétrons); complicações na caracterização do local devido a heterogeneidade do aquífero; e toxicidade de produtos intermediários gerados durante a biodegradação do contaminante original. (ANDRADE, 2010; WIEDEMEIER, 1999).

- **Coefficientes de Biodegradação para ANM**

Schneider (2002) aplicou os métodos usualmente empregados na determinação dos coeficientes cinéticos de biodegradação, baseados em modelos de decaimento de primeira ordem para aquíferos arenosos contaminados por hidrocarbonetos monoaromáticos. Para o experimento da realizado na Fazenda Experimental Ressacada, com 100 litros de gasolina comercial (24% etanol) foram determinados os coeficientes de biodegradação através de métodos tradicionais como: o método da correção com o trimetilbenzeno, método de Buscheck e Alcantar (1995), método do fluxo de massa e o modelo de transporte e transformação (Bioscreen) para os monoaromáticos. A análise dos resultados mostrou que o modelo Bioscreen foi o método que melhor se adequou às condições de fluxo transiente das plumas de BTEX e etanol, na determinação dos coeficientes de biodegradação de campo. Os resultados obtidos na determinação dos coeficientes de biodegradação são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Constante de decaimento de primeira ordem ( $k$ ) e meia-vida dos compostos BTEX.

Composto	Correção com TMB		Buscheck e Alcantar		Fluxo de Massa		Modelo Bioscreen	
	$^1k$	$^2t_{1/2}$	$k$	$t_{1/2}$	$k$	$t_{1/2}$	$k$	$t_{1/2}$
Benzeno	1,57	0,44	1,75	0,4	2,22	0,31	0,69	1
Tolueno	2,37	0,29	2,63	0,26	2,95	0,23	0,99	0,7
Etilbenzeno	1,68	0,41	1,72	0,4	2,99	0,23	0,58	1,2
Xilenos	1,72	0,4	1,75	0,4	2,48	0,28	0,58	1,2
Etanol	*	*	2,37	0,29	3,29	0,21	1,15	0,6

<sup>1</sup>  $k$  = Coeficiente de decaimento ( $\text{ano}^{-1}$ ). <sup>2</sup>  $t_{1/2}$  = Tempo de meia vida (ano).

\* Não foi possível a aplicação da técnica da correção com o TMB para o etanol. Fonte: Schneider (2002).

Já no estudo de Schneider (2005), o método de fluxo de massa para o cálculo dos coeficientes de biodegradação na intemperização dos hidrocarbonetos na fonte de contaminação ( $k_f$ ), resultou nos valores de 50, 128, 221 e 190  $\text{ano}^{-1}$  para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, respectivamente. Estes valores diferiram consideravelmente daqueles encontrados para as plumas, onde os valores de  $k$  foram de 0,7; 1,0; 0,6; e 0,6 ( $\text{ano}^{-1}$ ) (CORSEUIL et al. 2002). Os elevados valores de  $k_f$  em relação aos valores de  $k$ , provavelmente são resultantes da elevada concentração de biomassa remanescente da biodegradação do etanol na fonte de contaminação, o que não ocorreu na pluma de contaminação (Schneider, 2005).

Corseuil et al. (2011), em estudo sobre a influência do etanol na biodegradação dos compostos aromáticos em derramamento controlado de gasolina brasileira, obtiveram o valor de meia-vida para o etanol no período entre 32 a 79 meses de 1,5 anos. Os coeficientes calculados ( $p < 0,05$ ) para os BTEX assim como o período de análise, para o mesmo experimento são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Coeficientes cinéticos para os compostos BTEX.

<b>Composto Químico</b>	<b>Período (meses)</b>	<b><math>k</math> (ano<sup>-1</sup>)</b>	<b>Erro amostral <math>k</math></b>
<b>Benzeno</b>	32-79	0,81	0,34
<b>Tolueno</b>	32-114	0,73	0,55
<b>Etilbenzeno</b>	32-114	0,55	0,15
<b>Xilenos</b>	32-114	0,48	0,11

Schneider (2005b) observou que, enquanto o etanol esteve presente na fonte de contaminação, o processo de intemperização da fonte por dissolução foi lento. Neste período, os coeficientes de decaimento de massa do benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos foram, respectivamente, 18,25; 3,65; 18,25 e 0,584 ano<sup>-1</sup>. Após o completo desaparecimento do etanol, a taxa de dissolução da fonte foi incrementada pelo processo de biodegradação. A ocorrência da biodegradação resultou em coeficientes de dissolução de até duas ordens de grandeza mais elevados do que em presença de etanol. Portanto, os coeficientes de dissolução após o etanol ter sido exaurido da fonte foram iguais a 335,8; 208,05; 91,25 e 102,2 ano<sup>-1</sup>.

### 3.4.5 Remoção de Solo/resíduo

A remoção e redistribuição de solos é uma das práticas mais tradicionais e consagradas dentre aquelas empregadas na remediação de locais contaminados. Dependendo da quantidade de material removido, pode se tornar a alternativa mais onerosa, dentre as técnicas de remediação pois, além dos custos relacionados com a remoção propriamente, devem ser considerados os custos de transporte, tratamento e disposição final do solo removido. Esta prática apresenta a desvantagem de que a remoção deve ser realizada com todos os cuidados para que não ocorra a propagação da contaminação para outros meios, inicialmente não afetados, como o ar e as águas, a exemplo do que ocorreria durante a remoção de solos contaminados com substâncias voláteis. O transporte e o tratamento “of site” dos solos possibilitam a transferência do problema para outros locais que também poderão vir a se tornar contaminados. Por estas razões a adoção da técnica de remoção de solos se justifica nos casos de presença de resíduos perigosos, solos altamente contaminados ou em que uma análise mais criteriosa demonstre a impossibilidade de aplicação de outras técnicas, de maneira a se atingir as metas de remediação requeridas, no intervalo de tempo desejado (CETESB, 2001).

### 3.4.6 Extração de Vapores do Solo (SVE)

Também conhecida como a ventilação do solo ou extração a vácuo, é uma tecnologia aceita, reconhecida e viável economicamente utilizada na remediação de solos não saturados contaminados por compostos orgânicos voláteis e SVOCs. (Suthersan, 1999; Zhan e Park, 2002; Halmemies et al, 2003)

A SVE é mais aplicável em casos onde a zona contaminada é relativamente permeável e homogênea. O ideal é que o local esteja coberto por uma camada de superfície impermeável para minimizar os curtos-circuitos do fluxo de ar e infiltração. (Suthersan, 1999; Zhan e Park, 2002; Halmemies et al., 2003)

A utilização da SVE é normalmente mais exitosa quando aplicada a produtos petrolíferos leves, mais voláteis, como por exemplo a gasolina. Combustíveis mais pesados como óleo diesel e querosene, não são prontamente removidos pela SVE. A injeção de ar aquecido aumenta a volatilidade destes produtos, gasto o alto custo energetico torna a remediação inviável economicamente. (USEPA, 1995a; Zhan e Park, 2002). Algumas das vantagens e desvantagens do uso desta tecnologia podem ser vistos na Tabela 7.

Tabela 7: Vantagens e limitações do uso da SVE.

<b>Vantagens</b>	<b>Limitações</b>
É uma tecnologia <i>in situ</i> , a perturbação local é mínima;	A sua aplicabilidade é limitada a casos que envolvem compostos voláteis e locais onde o nível do lençol freático é baixo;
Pode tratar grandes volumes de solo com custos razoáveis;	Reduções de concentração superior a 90% são difíceis alcançar;
Tem um tempo de tratamento curto (geralmente de poucos meses a dois anos sob condições ótimas).	Altos níveis de umidade no solo podem reduzir a sua permeabilidade, e, assim, reduzir a eficácia do SVE, restringindo o fluxo de ar através dos poros do solo.

### 3.4.7 Oxidação/redução química

O tratamento químico de solos é empregado para decompor, reduzir ou eliminar a toxicidade dos contaminantes presentes, pela mistura superficial ou injeção profunda de produtos químicos. A princípio, muitas reações são possíveis, incluindo a oxidação, a redução, a polimerização ou a precipitação. A reação mais amplamente empregada é a oxidação

química. As reações de oxidação podem ocorrer naturalmente no solo, ou aceleradas mediante a introdução de um agente oxidante. Possíveis agentes são: ozônio, peróxidos, permanganatos e persulfatos. A oxidação química utiliza compostos químicos oxidantes para destruir os contaminantes em solo e águas subterrâneas. Os oxidantes transformam compostos químicos perigosos em compostos menos nocivos, como água e dióxido de carbono, podendo destruir muitos tipos de compostos químicos como combustíveis, solventes e pesticidas. O peróxido de hidrogênio era o agente oxidante mais usualmente empregado, por ser facilmente disponível em solução aquosa, pelo seu poder de reação e por reagir de várias maneiras, podendo atingir uma gama variada de substâncias orgânicas. Recentemente este reagente tem sido substituído por (ou empregado em conjunto com) outros oxidantes. Outros agentes oxidantes disponíveis são: peróxido de cálcio, permanganato de sódio e persulfato de sódio (CETESB, 1999).

Na Tabela 8, são apresentadas a reatividade dos oxidantes para alguns compostos orgânicos.

Tabela 8: Reatividade dos oxidantes com outros compostos orgânicos

Oxidante	Ben-zeno	TEX <sup>1</sup>	PAHs	Fenóis	Pesticidas
<b>Fenton</b>	A	A	M	A	B
<b>Novo Fenton</b>	A	A	A	A	A
<b>Permanganato (K/na)</b>	NR	A	A	A	M
<b>Persulfato Na,Fe</b>	A	A	M	A	M
<b>Persulfato Na, calor</b>	A	A	A	A	A
<b>Ozônio</b>	M	M	A	A	A
<b>Peoxonio</b>	A	A	A	A	B

A = Alta, M = Média, B = Baixa, NR = Não reage

<sup>1</sup>Tolueno, Etilbenzeno, Xileno.

Fonte: CETESB 1999.

A oxidação química não envolve necessariamente a escavação de solo ou bombeamento de água subterrânea. Os oxidantes podem ser injetados por meio de perfurações no solo, em diferentes profundidades, incluindo os poços de monitoramento perfurados durante a investigação da área. O oxidante se mistura com os compostos contaminantes e causa a

quebra desses compostos, transformando-os em compostos menos nocivos. Para agilizar a descontaminação, os oxidantes podem ser injetados num poço e bombeados em outro a jusante, forçando um fluxo que auxilia na mistura dos oxidantes com os contaminantes na água subterrânea e solo. A mistura de oxidantes e contaminantes é bombeada e reinjetada no primeiro poço (poço de recirculação).

O sucesso do tratamento está na maximização da dispersão e difusão do reagente através do solo, caso contrário, o tratamento ocorrerá apenas por caminhos preferenciais, sem atingir toda a massa de solos contaminados. As principais restrições quanto a aplicação desta técnica são segundo CETESB (1999):

- Elevado teor de matéria orgânica no solo,
- pH do solo acima de 8; .
- Elevados teores de dureza ou carbonatos nas águas subterrâneas;
- Distribuição de contaminantes até camadas muito profundas do subsolo;
- Elevados teores de finos no solo;
- Heterogeneidade das formações constituintes do subsolo.

A oxidação química está sendo utilizada em centenas de áreas contaminadas nos Estados Unidos da América. A vantagem deste método é a destruição dos contaminantes sem a necessidade de escavação ou bombeamento das águas subterrâneas para tratamento “*ex situ*”, economizando tempo e dinheiro. A oxidação química é frequentemente utilizada para limpeza de contaminantes que não podem ser alcançados por outro método de remediação, como, por exemplo, contaminações profundas em águas subterrâneas. A oxidação química também pode ser utilizada para a limpeza de fontes da contaminação. A maioria dos outros métodos utilizados para a remoção da fonte são muito lentos ou muito dispendiosos.

### 3.4.8 Biorremediação

A biorremediação é uma tecnologia “*in situ*” que consiste na estimulação do crescimento e reprodução de micro-organismos de ocorrência natural no solo (indígenos) para acelerar a biodegradação natural de compostos orgânicos na zona saturada do solo. A biorremediação compreende duas técnicas: bioestimulação e bioaumentação. Esta tecnologia pode ser combinada com outras tecnologias de remediação da zona saturada, como “air sparging”, e da zona não saturada, como extração de vapores do solo (USEPA, 2004).

- **Bioaugmentação**

A bioaugmentação consiste na adição de micro-organismos para otimizar uma atividade biológica específica, é utilizada em diversas áreas como agricultura, silvicultura e tratamento de águas residuárias. A bioaugmentação não é normalmente aceita como técnica de bioremediação de solos embora as pesquisas apontem que ela pode ser vantajosa (NORRIS et al., 1993).

As bactérias são os principais micro-organismos que atuam na biorremediação de contaminantes. Elas são definidas como qualquer classe de micro-organismo, geralmente agregados em colônias, vivendo no solo e na água. São importantes para o homem, em função de seus efeitos bioquímicos. Elas agem na destruição de contaminantes perigosos e/ou na transformação deles em compostos menos nocivos. As bactérias nativas em subsuperfície podem desenvolver a capacidade de degradar contaminantes após longos períodos de exposição. Geralmente estas bactérias nativas em subsuperfície que se adaptam aos contaminantes estão localizadas nas regiões externas das plumas ou nos solos impactados e não na presença de produto em fase livre. Os compostos orgânicos são metabolizados por fermentação, respiração ou cometabolismo (COLLA et al., 2008).

- **Bioestimulação**

A técnica de remediação ativa *in situ*, bioestimulação, denominada também de atenuação natural acelerada (ANA), consiste em condicionar o local contaminado, de modo a acelerar o processo de atenuação natural, estimulando, sobretudo, o desenvolvimento dos micro-organismos autóctones. Para isso adiciona-se um ou mais dos seguintes compostos: oxigênio, nitrato, ferro e sulfato que atuam como receptores de elétrons além de hidrogênio e nutrientes. (ANDRADE et al, 2010; COSTA, 2008). A bioestimulação pode ocorrer de maneira aeróbia ou anaeróbia.

Por razões termodinâmicas, o oxigênio é o receptor de elétrons que fornece o maior rendimento energético, sendo a reação mais espontânea e dominante no ambiente. Na **respiração aeróbia**, os micro-organismos utilizam oxigênio para oxidar o composto orgânico a dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e na produção de novas células. A biodegradação da maioria dos poluentes orgânicos ocorre rapidamente sob condições aeróbias. Embora a bioestimulação aeróbia possa ser aplicada com sucesso em processos de remediação de águas subterrâneas, a utilização de oxigênio como receptor de elétrons esbarra no problema de fornecimento do

mesmo para a subsuperfície (HOLLIGER et al., 1997; DA SILVA et al., 2005).

Vários micro-organismos podem existir sem oxigênio, utilizando o processo denominado de respiração anaeróbia. A respiração anaeróbia utiliza compostos inorgânicos ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Fe}_3^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_2$ ) como receptores de elétrons. Além de novas células, os subprodutos da respiração anaeróbia podem incluir gás nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ), dependendo do receptor de elétrons. Quando os receptores de elétrons anaeróbios mais favoráveis tiverem sido esgotados, o dióxido de carbono torna-se o principal receptor de elétrons, sendo reduzido a metano durante a metanogênese (WEIDEMEIER, 1999).

A biodegradação de hidrocarbonetos dissolvidos em água subterrânea é expressa por duas expressões, quando a taxa de degradação é linear e o decaimento é de ordem zero ela é representada matematicamente pela Equação (3.14).

$$C = C_o - kt \quad (3.14)$$

Onde,  $C$  é a concentração do componente após certo tempo de biodegradação ( $\text{M.L}^{-3}$ );  $C_o$  é a concentração inicial;  $k$  é a taxa de decaimento do composto ( $\text{M.L}^{-3}.\text{T}^{-1}$ ); e,  $t$  é o tempo (T) (ARONSON & HOWARD, 1997).

Quando a taxa de decaimento é de primeira ordem, envolve o uso de uma relação de decaimento exponencial dado pela Equação (3.15).

$$C = C_o e^{-kt} \quad (3.15)$$

Onde  $C$  é a concentração do componente após certo tempo de biodegradação ( $\text{M.L}^{-3}$ );  $C_o$  é a concentração inicial;  $k$  é a taxa de decaimento do composto ( $\text{T}^{-1}$ ); e,  $t$  é o tempo (T). Neste caso,  $k$  tem unidades de  $\text{T}^{-1}$  e é assumido que a taxa de degradação do poluente é proporcional a sua concentração, logo, maiores concentrações resultarão em maiores taxas. Neste caso, não é levado em consideração o crescimento da população microbiana (ARONSON & HOWARD, 1997).

As taxas de degradação de primeira ordem são frequentemente expressas com relação ao tempo de meia-vida ( $t_{1/2}$ ) do composto, Equação (3.16):

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (3.16)$$

Onde,  $t_{1/2}$  (T) é o tempo necessário para que a concentração caia à metade de seu valor inicial e  $k$  (T<sup>-1</sup>) é o coeficiente de decaimento.

### 3.5 Bioestimulação com injeção de nitrato

A injeção de receptores de elétrons anaeróbios (nitrato, sulfato etc.) pode diminuir a demanda causada pela degradação do etanol, evitando a formação de zonas altamente redutoras, as quais reduzem a taxa de degradação dos hidrocarbonetos de petróleo. Assim, a bioestimulação com nitrato possibilita a degradação do etanol em potenciais de oxi-redução ainda positivos, característicos de processos desnitrificantes, e permite que os receptores de elétrons naturais presentes na água subterrânea fiquem disponíveis para a biodegradação dos compostos BTEX. Experimentos em microcosmos com BTEX e etanol indicaram que o nitrato tem grande potencial para remover os impactos negativos do etanol na biorremediação dos BTEX. Observou-se, ainda, que condições combinadas de receptores de elétrons (nitrato e ferro) favoreceram uma maior degradação do etanol e diminuição na produção de metano (DA SILVA; RUIZ-AGUILAR; ALVAREZ, 2005;)

A presença de oxigênio é de suma importância para o processo de biodegradação. Na ausência de oxigênio, a biodegradação pode ocorrer numa variedade de meios anaeróbicos que incluem a denitrificação (NO<sub>3</sub> e NO<sub>2</sub>), redutores de sulfato (SO<sub>4</sub>), metanogênicos (CO<sub>2</sub> -> CH<sub>4</sub>), redutores do ferro III e manganês IV. Nitrato pode ser usado como oxidante para a mineralização de hidrocarbonetos (HESS et al., 1996).

Durante a biodegradação do contaminante, o nitrato é reduzido através de uma série de passos para nitrito, óxido nítrico e então gás di-nitrogênio, com a oxidação concomitante do substrato carbonado. Um grande número de bactérias pode reduzir NO<sub>3</sub><sup>-</sup> a NO<sub>2</sub><sup>-</sup> na ausência de oxigênio. A capacidade de se realizar uma verdadeira denitrificação está limitada a algumas bactérias aeróbicas e alguns quimioautotróficos. A maioria dos denitrificantes cresce melhor com pH próximo da neutralidade (entre 6,0 e 8,0), os processos são muito lentos com pH 5,0 e inexistentes abaixo de pH 4,0, embora em alguns solos ocorra a denitrificação a valores de pH em torno de 4,7 (ALEXANDER, 1999).

O etanol possui grande importância em águas subterrâneas impactadas por gasolina contendo etanol em sua mistura. Inicialmente, o etanol tem um efeito negativo pela sua preferencial degradação e pela grande

demanda de receptores de elétrons o que impede a degradação dos contaminantes BTEX. No entanto, o efeito positivo da biodegradação do etanol é a formação de uma biobarreira reativa natural (NUNES, 2007).

Esta biobarreira, gerada pela degradação de uma massa de etanol, permitiu um aumento da taxa de degradação dos compostos BTEX dissolvidos na água subterrânea e impediu o avanço das plumas de contaminação (NUNES, 2007).

- **Coefficientes de biodegradação para bioestimulação com nitrato**

Os estudos realizados por Schambeck (2012) com base no experimento de Costa (2008) comparam uma área de atenuação natural monitorada com outra de bioestimulação com injeção de nitrato. A Tabela 9 expõe os valores de  $k$  para os BTEX individuais obtidos para os poços de monitoramento em ambas as áreas experimentais. Levando-se em consideração o desvio padrão, as constantes de atenuação para uma mesma área experimental são estatisticamente iguais.

Tabela 9: Cinéticas de atenuação de primeira ordem ( $k$ ) dos BTEX individuais para os poços de monitoramento 4 na profundidade 2,0 metros na área experimental sob atenuação natural monitorada e na profundidade 2,3 metros na área experimental sob bioestimulação com injeção de nitrato.

Experimento	Substrato	Período* (anos)	$k$ (ano <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	N	Valor p
<b>Atenuação natural monitorada</b>	Benzeno	1.9 a 7.6	0.72 ± 0.36	0.89	6	0.01
	Tolueno	1.9 a 6.6	0.30 ± 0.14	0.94	5	0.01
	Etilbenzeno	3.1 a 7.6	0.33 ± 0.13	0.95	5	0.00
	Xilenos	3.1 a 7.6	0.28 ± 0.14	0.93	5	0.01

Experimento	Substrato	Período* (anos)	k (ano <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	N	Valor p
<b>Bioestimulação com injeção de nitrato</b>	Benzeno	1.4 a 2.6	2.84 ± 2.01	0.95	4	0.03
	Tolueno	1.4 a 2.6	3.27 ± 1.10	0.99	4	0.01
	Etilbenzeno	1.4 a 2.6	2.58 ± 0.52	1.00	4	0.00
	Xilenos	1.4 a 2.6	2.52 ± 0.48	1.00	4	0.00

\*Correspondente ao decaimento das concentrações após a liberação do combustível no meio.

Fonte: Schambeck (2012)

### 3.6 Modelos matemáticos para simulação do transporte e biodegradação de contaminantes e tecnologias de remediação

A modelagem matemática consiste na representação matemática do que acontece na natureza a partir de um modelo conceitual, idealizado com base no levantamento e interpretação de dados e observações do sistema real, tendo como objetivo uma melhor compreensão do sistema atual, possibilitando prever situações futuras, algumas vezes passadas, por sempre buscando direcionar ações de decisão (IRITANI, 1998)

O modelo matemático representa o comportamento do sistema físico real da água subterrânea pela resolução das equações matemáticas que regem os processos atuantes. Os procedimentos ou passos efetuados no computador para a resolução das equações, utilizadas para construir o modelo matemático, constituem o programa de computador ou aplicativo ou simulador matemático. (BONGANHA et al., 2007)

A solução das equações que descrevem o fluxo e os processos de transporte e transformação pode ser obtida utilizando-se modelos analíticos ou modelos numéricos. Nos modelos analíticos as condições de fluxo ou de transporte são simplificadas e as equações possuem solução exata. Estes modelos são recomendados para avaliações iniciais onde não é necessário um alto nível de exatidão e para checar os resultados obtidos com modelos numéricos. Nos modelos numéricos consegue-se resolver as equações que representam as condições de fluxo e de transporte mais complexas. Desta maneira, o método numérico de solução traz ao modelo

maior robustez e flexibilidade, permitindo sua aplicação em situações diversas. A exatidão dos modelos numéricos depende basicamente dos dados de entrada no modelo e do método numérico utilizado para resolver as equações (MANDLE, 2002).

Dentre os modelos mais utilizados para o cálculo do fluxo, transporte e transformação de contaminantes, e avaliação de risco, pode-se destacar: Bioscreen, Risc, Modflow, Flowpath, Feflow e SCBR. No entanto, dentre esses apenas o Modflow, Feflow, Flowpath e SCBR simulam tecnologias de remediação. Na Tabela 10, são apresentadas, comparativamente, as principais características destes modelos.

Tabela 10: Quadro comparativo de modelos matemáticos para a simulação do transporte e biodegradação de contaminantes.

<i>Modelo/Software</i>		<b>SCBR 3.0<sup>1</sup></b>	<b>Fe-flow<sup>2</sup></b>	<b>Visual Modflow Flex<sup>3</sup></b>
<i>Desenvolvedor</i>		PETROBRAS/UFSC	DHI	Waterloo Hydrogeologic
<i>Cálculo de modelo de fonte</i>		Sim	Não	Não
<i>Banco de Dados</i>	<i>Hidrogeológico</i>	Sim	Não	Não
	<i>Compostos Químicos</i>	Sim	Não	Não
<i>Georreferenciamento</i>		Simplificado	Sistema CAD e SIG	Sistema CAD e SIG
<i>Simulação zona Saturada/influença do etanol</i>		Sim (2D)/Sim	Sim (3D)/Não	Sim (3D)/Não
<i>Tecnologias de Remediação</i>	<i>Barreiras</i>	Sim	Sim	Sim
	<i>Bombeamento</i>	Sim	Sim	Sim
	<i>ANM</i>	Sim	Sim	Sim
	<i>Biorremediação</i>	Sim	Sim	Não
	<i>Cubagem</i>	Sim	Não	Não

<sup>1</sup>Corseuil, et al., 2006; <sup>2</sup>Diersch, 1979; <sup>3</sup>Franz e Guiguer, 1990.

### 3.6.1 SCBR

Apesar da variedade de modelos matemáticos disponíveis no mercado, existem fenômenos físicos de contaminação das águas subterrâneas que não são simulados em modelos disponíveis no mercado. Exemplo disto é o caso de derramamento de gasolina comercial brasileira em postos de serviço, cuja composição recebe a adição de 20 a 25% de etanol. (CORSEUIL et al, 2006)

Os resultados obtidos nos experimentos de campo, tem demonstrado que a presença do etanol em derramamentos de gasolina pode afetar significativamente o comportamento dos hidrocarbonetos do petróleo em sistemas subsuperficiais e motivaram o desenvolvimento de uma ferramenta computacional de fácil utilização, que simulasse o transporte e a transformação de contaminantes em águas subterrâneas, e que atendesse as especificidades de cenários de contaminação por gasolina com etanol encontrados no Brasil. Em caso de derramamentos de gasolina brasileira, o SCBR considera a interferência do etanol nos processos de solubilização e biodegradação (CORSEUIL et al, 2006).

O SCBR – Solução Corretiva Baseada no Risco – é um modelo matemático bidimensional de avaliação de risco para as rotas solo, água superficial, água subterrânea e ar, desenvolvido para auxiliar a tomada de decisão no gerenciamento ambiental de áreas impactadas ou em áreas onde são desenvolvidas atividades potencialmente poluidoras. O SCBR está em conformidade com as diretrizes da Resolução CONAMA Nº 420/2009 e Normas ABNT (NBR 15515, NBR 16209 e NBR 16210) para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas. O SCBR permite a determinação do fluxo da água subterrânea; o transporte de contaminantes na zona não saturada (volatilização e lixiviação dos contaminantes); e na zona saturada (modelo numérico); a definição de perímetros de proteção de aquíferos; a adoção de esquemas de distribuição de pontos para amostragem na área investigada; o cálculo e o mapeamento do risco à saúde humana e das concentrações máximas aceitáveis (CMA), considerando diversas rotas de exposição; a simulação de diversas tecnologias de remediação (barreiras físicas e hidráulicas, bombeamento, atenuação natural e cubagem de solo), contemplando a heterogeneidade do aquífero e a geração de relatórios e animações, contendo os parâmetros do estudo (SCBR, 2015).

O modelo de fluxo bidimensional de água subterrânea para aquíferos não confinados, implementado no SCBR, é baseado na equação (3.17) de Boussinesq (FETTER, 2004).

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( K_x h \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( K_y h \frac{\partial h}{\partial y} \right) + (|q_z|_0 + I) + F = S_y \frac{\partial h}{\partial t} \quad (3.17)$$

onde:  $K_x$  e  $K_y$  são componentes principais do tensor condutividade hidráulica, ao longo dos eixos de coordenadas  $x$  e  $y$ , respectivamente [L/T];  $|q_z|_0$  é a velocidade específica da água subterrânea, na direção de  $z$ , que atravessa a base do aquífero, representando a drenança (ganho ou perda) de água através da interface com a camada confinante inferior [L/T];  $I$  é termo de infiltração de água (recarga) através da superfície superior da zona saturada do meio, representando o volume de água introduzido no aquífero por unidade de tempo [L/T];  $S_y$  é o coeficiente de armazenamento do meio não-saturado, [adimensional] e  $F$  representa o termo fonte ou sumidouro de água, ou seja, o volume de água introduzido (ou retirado) por unidade de área do meio e por unidade de tempo [L<sup>3</sup>/L<sup>3</sup>.T].

No SCBR os mecanismos de transporte e transformação dos contaminantes são simulados baseados na Equação (3.18).

$$\frac{\partial(\rho C)}{\partial t} = \frac{1}{R} \left[ \frac{\partial}{\partial x_1} \left( \rho D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial(\rho C V_1)}{\partial x_1} \right] - \gamma \rho C + \frac{W \rho C}{n \Delta x \Delta y \Delta z} \quad (3.18)$$

em que  $\rho$  é a massa específica do solo [M/L<sup>3</sup>],  $C$  é a concentração do contaminante [M/L<sup>3</sup>],  $t$  é o tempo [T],  $R$  é o coeficiente de retardo [-],  $D_{ij}$  é o tensor dispersão hidrodinâmica [L<sup>2</sup>/T],  $C$  é a concentração [M/L<sup>3</sup>],  $\gamma$  é o coeficiente de biodegradação [1/T],  $V$  é a velocidade da água subterrânea [L/T],  $W$  é o fluxo volumétrico [L<sup>3</sup>/T],  $n$  é a porosidade efetiva e  $x, y, z$  são os eixos coordenados. A biodegradação dos contaminantes é simulada segundo uma cinética de primeira ordem.

O Módulo Remediação tem como objetivo a simulação das principais tecnologias de remediação sobre as áreas impactadas, e auxiliar o usuário na tomada de decisão sobre qual melhor técnica deve ser utilizada. Este módulo consiste em cinco (05) possíveis técnicas que podem ser utilizadas: Bombeamento, Barreiras Lineares, Barreiras Poligonais, **Áreas Reativas** e Áreas de Cubagem (SCBR, 2015).

### 3.6.1.1 Modelos de fonte

A determinação da área da fonte, onde há produto em fase livre e residual, é parte fundamental da caracterização do local de estudo, pois a

longevidade de um composto na fonte, para determinada região e combustível, pode ser influenciada pela geometria da fonte (ITRC, 2011) e pelo fluxo da água subterrânea que dissolve esses compostos presentes na fase pura do produto.

Fazendo uso da lei de Raoult (em que a concentração de um composto orgânico na fase aquosa em equilíbrio com uma mistura orgânica ideal é proporcional à fração molar deste constituinte na fase orgânica) e da equação da cossolvência (incremento da solubilidade do composto devido à presença do etanol na água) é possível estimar as concentrações de benzeno nas águas subterrâneas que estejam em equilíbrio com a gasolina (MACKAY et al., 2006).

No modelo SCBR se selecionarmos o modelo de simulação por “concentração medida”, a concentração é fixa por todo o tempo de simulação, até que o componente se esgote na fonte (respeitando o balanço de massa). O modelo não verifica se a concentração de fase dissolvida digitada pelo usuário excede a solubilidade efetiva do composto. É importante que o usuário introduza uma concentração que não exceda a solubilidade efetiva dos compostos químicos. Se não for selecionada a concentração medida, a concentração é determinada pela Lei de Raoult, portanto varia ao longo do tempo, já que a quantidade de componente está diminuindo na fonte (e consequentemente a fração molar) (MULLER, 2013).

Uma alta concentração de etanol na água pode, então, facilitar a transferência dos BTEXs presentes na gasolina para a fase aquosa, aumentando a solubilidade dos hidrocarbonetos monoaromáticos na água subterrânea, processo este denominado efeito cosolvência (FERNANDES e CORSEUIL, 1996). Para simular o etanol com a modalidade concentração medida seria necessário abdicar da simulação do efeito cosolvência, pois este efeito só é incorporado se a simulação for realizada com a modalidade “Lei de Raoult”, onde são consideradas as frações molares/volumétricas do composto na mistura.

- **Variação da massa da fonte**

A região da fonte é considerada como sendo de geometria de prisma retangular. A taxa em que os contaminantes deixam o prisma é calculada em função dos processos de transporte e transformação dos contaminantes; a taxa de volatilização é negligenciada (Eq 3.18) e o fluxo de água subterrânea é considerado constante. Segundo o manual de referências técnicas do SCBR (SCBR,b), no caso de um derramamento de gasolina brasileira, para calcular o decaimento da massa de benzeno na fonte:

A fração molar do benzeno na gasolina é calculada da seguinte maneira:

$$x_i = \frac{n_i}{n_p}$$

Em que  $x_i$  é a fração molar do benzeno na gasolina,  $n_i$  é o número de mols do benzeno e  $n_p$  é o número de mols da gasolina.

O número de mols tanto do benzeno como da gasolina é calculado pela fórmula abaixo:

$$n = \frac{V \cdot D}{M}$$

Em que  $n$  é o número de mols,  $V$  é volume,  $D$  é densidade e  $M$  é massa molar.

O cálculo da solubilidade em água é feito da seguinte maneira: primeiro calcula-se qual a solubilidade pela lei de Raoult:

$$C_{iR} = S_i \cdot x_i$$

em que  $C_{iR}$  é a concentração máxima do benzeno no volume de controle,  $S_i$  é a solubilidade do benzeno em água e  $x_i$  é a fração do benzeno na fonte de gasolina.

Se houver etanol no volume de controle calcula-se qual a concentração com a cossolvência:

$$B = 0,76 \log K_{ow} - 0,83$$

$$C_{iC} = C_{iR} 10^{B f_{vetanol}}$$

em que  $B$  é a medida da capacidade relativa do cossolvente em solubilizar os compostos orgânicos hidrofóbicos (energia de cossolvência),  $C_{iC}$  é a concentração máxima do benzeno no volume de controle com cossolvência e  $f_{vetanol}$  é a fração volumétrica do etanol no volume de controle.

Em seguida calcula-se qual a concentração máxima no volume de controle que é limitada pela massa disponível na fonte:

$$C_{imax} = \frac{m_{itot}}{V_V}$$

$$m_{itot} = V_{itot} \cdot D_i$$

$$V_{itot} = V_i \cdot V_{iu}$$

em que  $C_{imax}$  é a concentração máxima do benzeno no volume de controle,  $m_{itot}$  é a massa total de benzeno na fonte,  $V_v$  é o volume de água de mistura no volume de controle,  $V_{itot}$  é o volume total de benzeno,  $V_i$  é o volume de benzeno na fonte,  $V_{iu}$  é o volume de benzeno no volume de controle e  $D_i$  é a densidade do benzeno.

A concentração de benzeno a ser adotada é a menor das duas calculadas, ou seja:

$$C_i = \min((C_{iR} \text{ ou } C_{iC}), C_{imax})$$

Então, a concentração de benzeno no volume de controle será a menor concentração entre a calculada pela dissolução ou calculada pela massa disponível na fonte.

A massa de benzeno da fase pura ( $m_i$ ) é transferida para a massa do volume da fonte na zona saturada ( $m_{is}$ ). A atualização da massa do benzeno na fase pura (*nova*  $m_i$ ) é calculada como:

$$\text{nova } m_i = m_{is} - m_i$$

em que a nova massa na fonte é massa de benzeno na fonte em fase pura menos a massa transferida para a fonte na zona saturada.

### 3.6.1.2 Intervenção

Intervenção é uma ferramenta que permite testar ações que alteram o cenário simulado, em um momento posterior ao início do derramamento. Uma simulação pode, por exemplo, inserir outras fontes, ou testar a eficiência da remediação ativa permitindo a alteração do coeficiente de decaimento dos compostos ao longo do tempo. Quando uma intervenção é gerada, o SCBR cria um novo arquivo mantendo a simulação inicial até o período onde foi feita a intervenção. Ao simular o cenário da intervenção, as alterações feitas só surtirão efeito para os momentos posteriores a esta intervenção.

### 3.6.1.3 Área Reativa

As áreas reativas representam regiões com propriedades de biodegradação (coeficiente de decaimento ou meia vida) diferenciadas dentro do domínio de simulação, a fim de simular uma bioestimulação. (SCBR,

2015a). No modelo SCBR também é possível inserir diversas características para a área reativa, em relação ao meio onde está inserida, como porosidade efetiva, condutividade hidráulica, sorção e concentrações observadas.

### 3.6.2 Modflow

O modelo MODFLOW é um modelo numérico de águas subterrâneas tridimensional baseado na metodologia de diferenças finitas, contendo diversos módulos para representar poços, drenos, rios, evapotranspiração, infiltração, etc. O MODFLOW simula condições estacionárias e transientes de fluxo para aquíferos livres confinados ou semi-confinados. As condutividades hidráulicas, coeficientes de armazenamento e transmissividades atribuídos às diversas camadas podem ter distribuição isotrópica ou anisotrópica. O *software* pode ser utilizado para simular condições de contorno do tipo nível de água e fluxo especificados ou fluxo dependente dos níveis de água no exterior da área modelada. (ABAS, 2016)

O MODFLOW foi desenvolvido para simular fluxos de águas subterrâneas na zona saturada em aquíferos porosos, tanto a temperatura como a densidade do líquido são uniformes por toda área modelada. MODFLOW não pode ser utilizado para simular fluxos dependentes de densidade, ondas de calor ou fluxo multifásico (por exemplo DNAPL+Água, Vapor+Água, etc.) (ABAS, 2016).

### 3.6.3 Feflow

O modelo matemático FEFLOW (Finite Element Subsurface Flow & Transport Simulation System) é uma sofisticada ferramenta computacional de simulação do fluxo de calor e massa no solo, em duas ou três dimensões, em condições saturadas e/ou não-saturadas, utilizando o método numérico dos elementos finitos (FEM) para a resolução das equações diferenciais parciais que descrevem esses fenômenos.

Além das vantagens decorrentes do fato de o FEFLOW utilizar a técnica dos elementos finitos, ele ainda apresenta uma excelente interface gráfica e comunicação direta com outros programas computacionais de grande utilidade e ampla utilização, como a ferramenta de geoprocessamento ARCVIEW e a planilha eletrônica Microsoft EXCEL. Apesar dessas vantagens, é importante destacar que o FEFLOW é uma ferramenta computacional comercial com código não-disponível (fechado), o que,

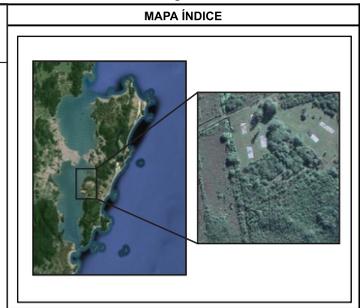
muitas vezes, dificulta a compreensão de seus procedimentos e inibe seu uso de forma mais ampla. (LIMA, 2012).

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Local

O experimento de bioestimulação anaeróbia, que será utilizado como base para configuração da ferramenta “área reativa” do modelo matemático SCBR, foi realizado em escala real, na área experimental II da Fazenda da Ressacada, de propriedade da Universidade Federal de Santa Catarina. A fazenda experimental esta localizada no sul da Ilha de Santa Catarina, na região da Tapera, próxima ao Aeroporto Hercílio Luz, no município de Florianópolis. A Figura 1 apresenta a área experimental II que possui  $10.026 \text{ m}^2$  de área, dentro desta área encontra-se o experimento de bioestimulação ativa.

A Figura 2 mostra uma imagem aproximada da localização dos poços, com todos os poços de monitoramento já instalados na região do experimento de bioestimulação ativa, cujas coordenadas geográficas encontram-se na tabela que se encontra nos apêndices (APÊNDICE I). De acordo com Costa (2008) o experimento ocupa uma área de  $390\text{m}^2$ , com 30m de comprimento e 13m de largura. As fileiras de poços de monitoramento estão localizadas a 2, 4, 6, 8, 10, 16, 22 e 28m à jusante da fonte de contaminação, sendo 48 poços instalados a jusante, 01 poço a montante e 01 poço na própria fonte. A distribuição e a identificação dos poços de monitoramento e injeção são mostradas na Figura 2.



- LEGENDA**
- Limite Área Experimental II
  - Delimitação Área de Bioestimulação com Nitrato
  - Poço de Monitoramento
  - E85
  - Experimento Sulfato

ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

---

PROJATO  
DESENVOLVIMENTO E CUSTOMIZAÇÃO  
DO MODELO MATEMÁTICO SCBR

---

TÍTULO  
ÁREA EXPERIMENTAL II -  
BIOESTIMULAÇÃO COM NITRATO

---

PLANTA DA ÁREA EXPERIMENTAL II  
DA FAZENDA RESSACADA

---

DATA: 17/06/2016

**FIGURA 1**

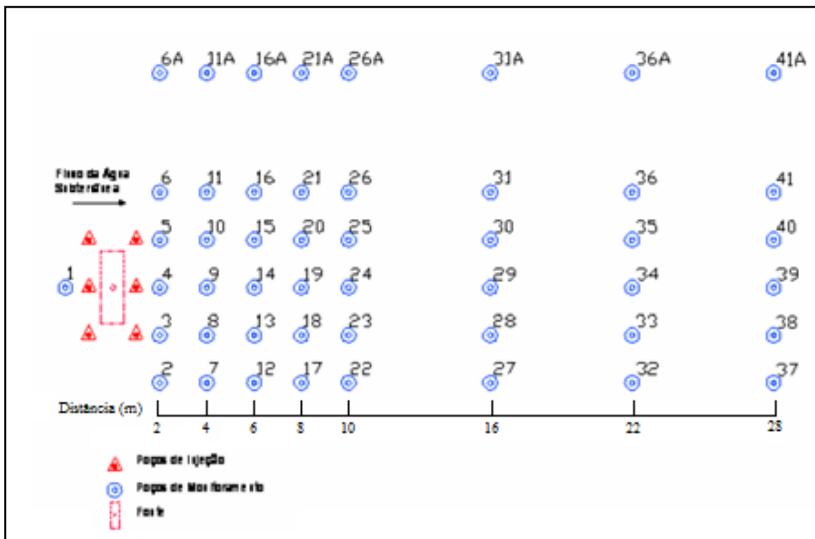


Figura 2: Distribuição e identificação dos poços de monitoramento e injeção.

Fonte: Costa (2008).

#### 4.1.1 Georreferenciamento

O georreferenciamento da imagem da área experimental II foi realizado para auxiliar na construção do cenário da simulação e na interpretação dos resultados. A imagem de fundo selecionada possui a localização de todos os poços construídos na área experimental. Os pontos de referência selecionados foram os PE01 e o PZ05. O domínio de simulação foi ajustado de maneira que a borda do mesmo estivesse o mais próximo possível dos PMs, a fim de reduzir o erro causado pelos volumes de controle sem carga hidráulica, visto que o SCBR atribui valores iniciais de carga hidráulica em cada volume de controle, na borda do domínio de simulação e no volume de controle externo à borda.

## 4.2 Características Hidrogeológicas

A caracterização hidrogeológica apresentada a seguir foi realizada a partir das informações, perfis de sondagens e poços de monitoramento da área experimental. Além das planilhas foram utilizados trabalhos anteriores realizados no REMA sendo o principal deles o experimento de campo realizado por Costa (2008).

Para definição das condições de contorno, o aquífero foi considerado como sendo livre e heterogêneo e que o escoamento se desenvolve em regime permanente (estado estacionário).

No experimento de campo, na profundidade de 2,3m, aos 25 meses, as concentrações de etanol já eram inferiores a 10mg/L nas águas subterrâneas. Como o valor de corte para o etanol foi de 10mg/L, pode-se considerar que ocorreu esgotamento do etanol no meio monitorado. O primeiro nível (2,3), foi o único nível onde houve a exaustão do etanol, acelerada pela bioestimulação com nitrato. Sendo assim, a caracterização da área para a simulação foi feita sempre utilizando-se os dados referentes ao primeiro nível (2,3m)

Segundo Costa (2008) o monitoramento do traçador brometo, liberado na água subterrânea no dia 22 de dezembro de 2004, data do derramamento controlado de gasolina, indicou que a velocidade da água subterrânea no local varia entre  $5,2 \text{ m.ano}^{-1}$  a  $6,2 \text{ m.ano}^{-1}$ .

Através da planilha de dados fornecida pelo Laboratório REMA referentes ao experimento da bioestimulação com nitrato, estimou-se a velocidade média do fluxo subterrâneo a partir do traçador brometo ( $5,2 \text{ m.ano}^{-1}$ ), utilizando-se os PMs que apresentaram concentração de brometo maior que 1mg/L. Esta informação também foi utilizada para calibrar o fluxo subterrâneo no local do experimento.

As análises realizadas em campo no local do experimento mostram que a porosidade efetiva de cada PM varia de acordo com o nível considerado. No caso da área de biorremediação ativa por nitrato, a porosidade efetiva nos dois primeiros níveis, ou seja, 2,3m e 2,8m é de 15% já nos níveis inferiores, 3,8m 4,8m e 5,8m a porosidade medida é de 20%.

Para a customização da área experimental da bioestimulação com nitrato no modelo SCBR, algumas considerações foram necessárias, apresentadas a seguir.

A condutividade hidráulica (K) na área experimental II foi determinada através de ensaios de carga a nível variado e recuperação de poços (BEDIENT et al., 1999), realizados pelo Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas (REMA).

As condutividades hidráulicas adotadas foram medida nos pontos mais próximo da área do experimento de bioestimulação. A Tabela 11 apresenta os pontos de análises, suas coordenadas e respectivas condutividades, medidas em 2007. O gradiente hidráulico médio do local se considerarmos apenas a condutividade do PE02, ponto mais próximo a área do experimento, é 0,6%. A porosidade total do solo da área experimental foi de 40%. A porosidade na área do experimento varia de acordo com a profundidade do solo, nos dois primeiros níveis, porosidade é de 15% já

nos níveis inferiores, a porosidade é de 20% como já mencionado. O modelo SCBR é bidimensional, não é possível inserir diferentes características em um mesmo PM de acordo com o nível. Conforme citado anteriormente, será utilizado somente o nível 2,3 para calibração da área reativa, e por este motivo, a porosidade adotada para o modelo foi de 15%, a fim de representar os níveis onde a bioestimulação apresentou mais eficácia, e consequentemente onde houve maior retração da pluma de benzeno.

Todos os dados apresentados nas Tabelas 11 e 12, serão utilizados como dados de entrada do modelo matemático SCBR para caracterizar o solo nas proximidades da área do experimento.

Tabela 11: Valores medidos de condutividade hidráulica do solo.

Nome	Posição x (m)	Posição y (m)	Condutividade Hidráulica (cm/s)
<b>PE02</b>	743435,03	6935842,91	4,25E-04
<b>PE03</b>	743341,23	6935857,19	3,42E-04
<b>PZ01</b>	743397,21	6935876,30	3,14E-04
<b>PZ03</b>	743419,38	6935790,20	6,67E-04
<b>PZ05</b>	743312,87	6935840,34	2,60E-04

Tabela 12: Dados de entrada do Modelo SCBR

Dispersividade Longitudinal	0,12 m
Densidade do solo	1700 Kg/m <sup>3</sup>
Carbono Orgânico	0,06 %
Porosidade Efetiva (nível superior)	0,15%

Segundo Corseuil et al. (2011a) a fração de carbono orgânico na área experimental II é de 0,06%. A densidade do aquífero e a dispersividade longitudinal foram adotadas de acordo com Muller (2013).

Todas as plumas serão calibradas de acordo com as concentrações observadas durante os 32 meses no primeiro nível do experimento (2,3m) em escala real. As condições adotadas na simulação e calibração do fluxo subterrâneo influenciam diretamente no transporte de contaminantes. Estas considerações fazem parte da elaboração dos modelos conceituais e são baseadas nos dados hidrogeológicos recebidos e condições de contorno do modelo. Para a simulação do fluxo, foram adotadas as medidas dos poços piezométricos realizadas no dia 19 de novembro de 2004, 33 dias antes da liberação da gasolina brasileira. Ainda que houvesse leituras

dos piezômetros mais próximas do dia da liberação, devido a chuvas intensas e outros fatores como a maré, elas não foram utilizadas porque a velocidade da água subterrânea obtida em simulações prévias não se encontrava no intervalo citado por Costa (2008), 5,2 a 6,2 m/a. Além disso, foram realizados diversos testes para ver qual conjunto de poços mais se adequava ao cenário do local simulado, cujo gradiente era próximo a 0,6%, como aquele calculado por Costa (2008). Após realizar o cálculo com diferentes arranjos, concluiu-se que as cargas hidráulicas mais adequadas foram a dos piezômetros PE01, PE02 e PZ01, sendo o gradiente obtido igual a 6.5%. Cabe ressaltar que para a simulação do fluxo subterrâneo são necessários dados de carga hidráulica obtidos em uma mesma data, de modo a evitar a influência de eventos (principalmente da pluviosidade e maré) sobre a variação das cargas hidráulicas ao longo do tempo. A Tabela 13 apresenta os valores de carga hidráulica especificados em cada ponto de análise adotado.

Tabela 13: Carga hidráulica utilizada nas simulações

Nome	Posição x (m)	Posição y (m)	C.H. (m)	Data
<b>PE01</b>	743410,016	6935750,373	3,713	19/11/04
<b>PE02</b>	743435,038	6935842,915	3,793	19/11/04
<b>PZ01</b>	743397,215	6935876,308	4,119	19/11/04

As variações do nível d'água do aquífero estão diretamente associadas à pluviometria e à heterogeneidade do meio, o que influencia também no comportamento da contaminação em fase livre e dissolvida, podendo alterar as espessuras de produto nos poços de monitoramento e as concentrações dos contaminantes em água subterrânea. Por este motivo é importante o conhecimento dos índices pluviométricos e da caracterização do meio físico, pois estes auxiliam na interpretação do comportamento dos contaminantes. Sendo assim, a recarga do aquífero é também definida como um parâmetro de calibração do fluxo, sendo utilizado o valor que proporcionasse um melhor ajuste entre os valores simulados e medidos. A precipitação média anual variou de 1200 a 1700mm nos anos de 2004 a 2006, segundo os dados do Ajudado Meteorológico do Destacamento de Controle de Espaço Aéreo de Florianópolis (Aeroporto Internacional Hercílio Luz) descritos em Costa (2008). Os meses de coleta de dados estão destacados (laranja) na Figura 3, em novembro de 2004 a precipitação foi de 100 mm e em dezembro de 210mm.

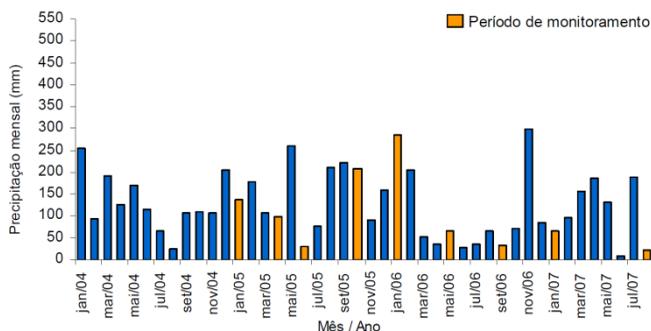


Figura 3: Precipitação mensal na região de Florianópolis no período de 2004-2007.

Fonte: Costa (2008).

No modelo SCBR a recarga é constante para todo o período de simulação. Como a recarga não é um parâmetro medido em campo, ela pode ser estimada a partir da precipitação e o tipo de solo (CONNOR et al., 1997), mas a estimativa oferece dificuldades porque a referência são de solos americanos. Assim, ela é utilizada como condição de contorno para calibrar o fluxo. Mas, dependendo do período de monitoramento dos piezômetros, por exemplo em períodos chuvosos, a carga hidráulica medida já sofre influência da recarga, sendo assim, a recarga está implícita nas medidas dos piezômetros. Dessa forma, para esse cenário de fluxo não foi adotado nenhum valor para a recarga do aquífero.

### 4.3 Calibração do fluxo subterrâneo

Para a simulação do fluxo subterrâneo, o modelo foi calibrado com base nos dados dos poços de monitoramento disponíveis com medições no mesmo dia, ajustando o domínio de simulação de maneira que os pontos de análise selecionados estivessem o mais próximo possível de suas extremidades, devido às condições de contorno que o modelo utiliza na resolução numérica de suas equações, como já citado. A calibração do modelo é uma etapa fundamental da simulação, pois determina a precisão das predições realizadas com o modelo. Auxiliando na redução das incertezas inerentes a uma representação simplificada de um sistema real e complexo. Assim, os parâmetros hidrogeológicos e as condições de contorno são ajustados para que as cargas hidráulicas simuladas no modelo sejam semelhantes às observadas no sistema real.

Uma análise residual dos dados de carga hidráulica simulados será efetuada de acordo com o recomendado pelas normas ASTM D5981-96(2008): Standard Guide for Calibrating a Groundwater Flow Model Application e ASTM D5490-93(2008): Standard Guide for Comparing Groundwater Flow Model Simulations to Site-Specific Information.

#### 4.4 Simulação do fluxo subterrâneo

O SCBR considera as heterogeneidades do solo para modelar o fluxo subterrâneo. A partir da simulação serão gerados os mapas potenciométricos e de velocidades para a data de monitoramento escolhido. Além das velocidades, é possível visualizar as direções de fluxo, onde os vetores são proporcionais à magnitude da velocidade. Devido à heterogeneidade do solo, a direção do fluxo subterrâneo pode ter diversas direções.

#### 4.5 Simulação de contaminantes

O modelo SCBR simula o transporte de contaminantes na fase dissolvida (concentração do contaminante na água) na zona não saturada (migração vertical) e saturada (migração horizontal), como pode ser observado esquematicamente na Figura 4. Neste trabalho serão apenas simulados os contaminantes que se encontram na fase líquida. A simulação na fase gasosa se dá apenas na região da fonte.

A simulação com a fonte na zona saturada, ou seja, em contato com o nível do lençol, simula o caso mais conservador, em que o combustível localiza-se diretamente na interface com o nível do lençol e migrará mais facilmente para a água subterrânea, abrangendo casos em que não se tenha detectado um vazamento e que haja fase livre que ainda não tenha sido bombeada.

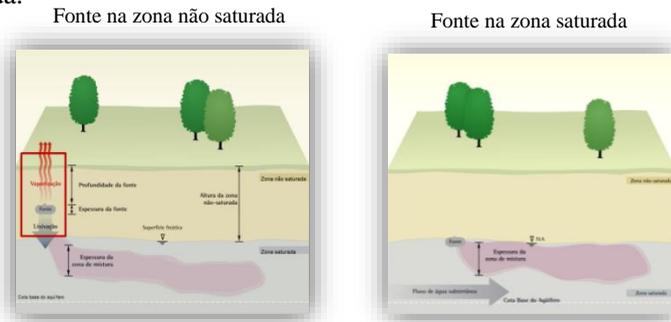


Figura 4: Esquema ilustrativo do modelo conceitual da fonte na zona saturada e não saturada do solo no SCBR.

Fonte: SCBR, 2015a

No presente trabalho a simulação será realizada com a fonte na zona saturada, tendo como base para sua caracterização os dados de Costa (2008), nesta etapa serão caracterizados os valores de volume de gasolina brasileira derramado, as frações dos contaminantes da gasolina e a suas respectivas solubilidades em água.

Para o transporte de contaminantes na zona saturada serão realizadas simulações em distintos cenários de acordo com a os dados coletados ao longo dos anos a fim de compará-los e buscar o que melhor represente a realidade.

#### 4.5.1 Inserção da fonte do produto gasolina brasileira no SCBR

O volume de gasolina comercial brasileira utilizado neste experimento foi o mesmo dos trabalhos de Fernandes (2002), Schneider (2005a) e Nunes (2006), em estudos de atenuação natural monitorada (ANM), visando assim possibilitar a comparação entre o uso da bioestimulação na degradação dos compostos BTEX em relação à estratégia passiva de biorremediação (ANM) em casos de derramamento de gasolina brasileira. (COSTA, 2008).

A fonte de gasolina comum brasileira Tabela 14, contendo aproximadamente 25% de etanol, possui uma área de 1m<sup>2</sup>, aproximadamente, onde o solo foi escavado até a profundidade de 1m a partir da superfície do solo.

Tabela 14: Fonte potencial de contaminação.

Fonte	Produto simulado	Volume
Gasolina	Gasolina Brasileira	1m <sup>3</sup>
<b>Coordenadas da Fonte</b>		
(743408,11271;6935831,74209); (743407,40561;6935831,03499); (743408,11271;6935830,32789); (743408,81981;6935831,03499)		

#### 4.5.2 Derramamento controlado

Em 22 de dezembro de 2004, foram liberados ao nível do lençol freático 100 litros de gasolina comum contendo, aproximadamente, 25% de etanol. O derramamento de gasolina foi realizado em uma área de 1m<sup>2</sup>, onde o solo foi escavado até a profundidade de 1m a partir da superfície

do solo. A massa inicial de BTEX presente nos 100 litros de gasolina utilizados no experimento é apresentada na Tabela 15.

Tabela 15: Massa inicial e solubilidade efetiva do BTEX na fonte de contaminação.

<b>Composto</b>	<b>% Vo- lume</b>	<b>% Massa</b>	<b>Massa Derra- mada (g)</b>	<b>Fra- ção Mo- lar</b>	<b>Solubili- dade em agua (mg/L)</b>	<b>Solubili- dade Efetiva (mg/L)</b>
<b>Benzeno</b>	0,534	0,601	351,6	0,008	1750	13,46
<b>Tolueno</b>	3,355	3,818	2179,1	0,041	515	21,34
<b>Etilben- zeno</b>	1,022	1,163	664,6	0,011	152	1,66
<b>m,p - xi- leno</b>	4,054	4,630	2627,0	0,044	158	6,89
<b>o-xileno</b>	1,588	1,781	1048,1	0,017	175	2,94
<b>BTEX</b>	10,41	11,99	6870,3	0,120		
<b>Total</b>						

Fonte: Valores estimados por Costa (2008) a partir dos dados de Schneider (2005) para gasolina (24% de etanol).

A gasolina comercial brasileira apresenta teor de etanol variável, no início do experimento estava em vigor a Resolução nº 30 da ANP de 15/05/03, determinando que o percentual de mistura de álcool anidro na gasolina, a partir do dia 1º de junho de 2003, passaria a ser de 25%. Desta forma, em cada litro de gasolina tem-se 0,25L de etanol. No experimento foram utilizados 100 litros de gasolina comercial, tendo-se desta forma 25 litros de etanol, o que equivale a uma massa inicial de etanol na fonte de contaminação de 19,80 kg (Tabela 16). (COSTA, 2008).

Tabela 16: Massa inicial de etanol na fonte de contaminação.

<b>Composto</b>	<b>Densidade (Kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Volume (m<sup>3</sup>)</b>	<b>Massa (kg)</b>
<b>Etanol</b>	792	0.025	19.8

Neste trabalho, serão simulados os compostos etanol, benzeno e nitrato de sódio. A biodegradação dos BTEX em ambientes de subsuperfície está integralmente relacionada a biodegradação do etanol (COSTA, 2006), como no experimento de campo ocorreu o esgotamento do etanol no primeiro nível do solo, é fundamental que este composto seja simulado. O benzeno será simulado, pois é considerado o mais tóxico dentre

os BTEX por se tratar de um composto carcinogênico, com padrão de potabilidade de  $5\text{mg.L}^{-1}$  (MS, 2004). A partir da simulação do vazamento completo da fonte potencial de contaminação diretamente na zona saturada do solo, pela Lei de Raoult (cenário crítico), poderá ser observado como os compostos químicos (etanol e benzeno) migram para a água subterrânea e formam uma pluma de contaminação no período simulado (32 meses).

Costa (2008) avalia o processo de bioestimulação para 5 níveis (2,3; 2,8; 3,8; 4,8 e 5,8 m). Neste trabalho, optou-se por simular o processo apenas no nível 2,3m, pois neste nível houve o esgotamento do etanol com a injeção de nitrato a partir dos 25 meses, quando concentrações superiores a  $10\text{mg.L}^{-1}$ . Nos demais níveis, não houve o esgotamento do etanol.

Ainda que o modelo matemático SCBR calcule o retardo (Equação 3,10), pela equação abaixo, os valores dos coeficientes de partição ( $K_{oc}$ ) existente no banco de dados do SCBR (versão 3.2), referente à última atualização da versão do software, tanto para o benzeno ( $145,8 \text{ L/Kg}$ ), como para o etanol (1,19), geraram valores muito elevados de retardo não condizentes com os processos observados em campo. Desta forma, optou-se por utilizar o valor de  $K_{oc}$ , para o benzeno disponível no banco de dados das planilhas CETESB (2013) para avaliação de risco. O cálculo completo do coeficiente de retardo do benzeno e etanol para a área de estudo encontra-se no APÊNDICE II. Sendo assim,

$$R = 1 + \frac{\rho_b \cdot K_d}{\eta_e} \quad (3.10)$$

$$R_{benzeno} = 1,42$$

$$R_{etanol} = 1,00$$

### 4.5.3 Injeção de nitrato e dimensão da Área Reativa

Segundo o trabalho de Costa (2008), a injeção de nitrato de sódio, iniciou no dia 21 de fevereiro de 2005 (2,5 meses após o derramamento de gasolina) visando acelerar o processo de biodegradação natural na água subterrânea, aumentando assim, a velocidade de degradação do etanol e dos hidrocarbonetos de petróleo.

Com base na relação estequiométrica de biodegradação dos doadores de elétrons (BTEX e etanol), utilizando o nitrato como o principal receptor de elétrons, foi determinada a massa teórica de nitrato necessária para completa metabolização das massas de etanol. A massa total de nitrato estimada representa uma situação na qual o nitrato seria o único receptor de elétrons responsável pela biodegradação dos hidrocarbonetos monoaromáticos e do etanol. No entanto, em uma situação real, a desnitrificação não será o único processo de biodegradação a que estes compostos estarão sujeitos no ambiente. A massa de nitrato injetada durante a bioestimulação depende do consumo do mesmo, observado por meio do monitoramento regular da concentração na água subterrânea por meio do fluxo de massa na região de injeção. A massa de nitrato inicialmente injetada visava estimular o crescimento da população microbiana nativa. A massa de nitrato injetada, em cada profundidade, foi definida com base na massa de BTEX e de etanol presentes inicialmente na fonte de contaminação, na relação estequiométrica entre esses compostos e o receptor de elétrons e na avaliação do fluxo de massa na região da fonte de contaminação. A massa total de nitrato injetada em cada período de injeção no nível 2,3m é mostrada na Tabela 17, o que equivale a uma massa total de 9,74kg de  $\text{NO}^{-3}$  injetado durante todo o experimento de bioestimulação no primeiro nível (COSTA, 2008).

Tabela 17: Massa de nitrato injetada no nível 2,3m durante a bioestimulação.

<b>Mês/2005</b>	<b>Massa (g)</b>	<b>Massa (Kg)</b>	<b>Volume (Litros)</b>
<b>Fevereiro</b>	131,0	0,131	119,09
<b>Março</b>	394,0	0,394	358,18
<b>Abril</b>	934,0	0,934	849,09
<b>Maió</b>	758,0	0,758	689,09
<b>Junho</b>	525,0	0,525	477,27
<b>Julho</b>	1.108,0	1,108	1.007,27
<b>Agosto</b>	1.750,0	1,75	1.590,91
<b>Setembro</b>	1.897,0	1,897	1.724,55
<b>Outubro</b>	933,0	0,933	848,18
<b>Novembro</b>	1.138,0	1,138	1.034,55
<b>Dezembro</b>	175,0	0,175	159,09
<b>Massa total</b>	<b>9.743,0</b>	<b>9,743</b>	<b>8.857,27</b>

Fonte: Costa (2008)

Conforme Tabela 17, o volume de nitrato foi inserido nos primeiros 12 meses, através de 11 injeções. Sendo assim, o tamanho da área reativa variou em função do tempo. No modelo SCBR não está disponível a funcionalidade de injeção de compostos químicos em poços. Porém a existência desta funcionalidade, no caso analisado, com variação de volume ao longo do tempo, exigiria a realização de tantas intervenções quantas foram as injeções, total de 11, com adequação do tamanho das áreas reativas em função do transporte do nitrato ao longo do tempo. A avaliação da tecnologia bioestimulação, com uso de áreas reativas, deve possibilitar a sua repetição por gestores de áreas impactadas. Sendo assim, optou-se por uma única “injeção” com o volume total de nitrato injetado no primeiro nível (2,3m) em todo o período de bioestimulação. A área reativa representa uma zona com reação acelerada. As principais propriedades físico-químicas do nitrato de sódio, utilizadas para a caracterização do produto no banco de dados do modelo são mostradas na Tabela 18.

Tabela 18: Principais propriedades físico-químicas do nitrato de sódio

Fórmula	NaO <sub>3</sub>
<b>Massa específica (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,10
<b>Peso Molecular (g/mol)</b>	85
<b>LogKow (-)</b>	0,209
<b>Solubilidade em água (mg/L) 20°C</b>	900000

Fonte: Chemical Book, 2016.

O cálculo do volume de nitrato da Tabela 17 foi realizado a partir da Equação (4.1).

$$V(m^3) = \frac{M(Kg)}{\rho\left(\frac{Kg}{m^3}\right)} \quad (4.1)$$

O volume derramado de um composto não pode ser superior ao volume da zona de mistura no SCBR (item 3.6.1), onde ocorre a dissolução do composto. O nitrato de sódio é um composto orgânico, portanto não pode ser simulado no modelo pela Lei de Raoult, sendo assim é necessário inserir a concentração medida na fonte.

Segundo Costa (2008) os poços de injeção estão localizados a uma distância de 1m da fonte de contaminação, sendo 03 poços a montante e 03 poços a jusante da fonte. A localização dos poços de injeção foi considerada para determinar o limite da área da fonte de nitrato adotada (Tabela 19), ou seja, a fonte possui aproximadamente 6m<sup>2</sup>. Para calcular o volume da fonte é necessário considerar a porosidade efetiva, Equação (4.2).

$$V_{real} = V_{total} * (1 - \eta_e) \quad (4.2)$$

Como o volume total da fonte de contaminação é igual a sua área multiplicada pela sua espessura, e este volume não pode ser superior ao volume total derramado (8,857m<sup>3</sup>), adotou-se a espessura de 2,0m para a zona de mistura, tendo assim:

$$V_{FonteNitrato} = Área * Espessura * (1 - \eta_e)$$

$$V_{FonteNitrato} = 6m^2 * 2m * (1 - 0,15)$$

$$V_{\text{FonteNitrato}} = 10,2 \text{ m}^3$$

A concentração medida na fonte é dada pela Equação (4.3).

$$C_{\left(\frac{mg}{L}\right)} = \frac{M(g)}{V(m^3)} \quad (4.3)$$

Aplicando a fórmula para calcular a concentração medida na fonte de nitrato obtém-se:

$$C_{\left(\frac{g}{m^3}\right)} = \frac{9743,0 \text{ g}}{10,2 \text{ m}^3} = 955,5 \text{ mg/L}$$

Tabela 19: Configuração da Fonte de Nitrato

Fonte	Produto simulado	Área	Espessura	Concentração
Nitrato	Nitrato de Sódio	6,0 m <sup>2</sup>	2,0 m	955,5 mg/L
<b>Coordenadas da Fonte</b>				
(743406,37;6935830,77); (743408,70;6935832,82); (743409,89;6935831,27); (743407,76;6935829,26)				

#### 4.6 Configuração de Cenários

Para avaliação da tecnologia de simulação aplicada, trabalhou-se com um cenário-controle, no qual não foi utilizado nenhum tipo de remediação ou biodegradação dos compostos em análise e um cenário-remediação com a aplicação da tecnologia de remediação.

No cenário-remediação, foi inserida uma única área reativa, em que os coeficientes de decaimento dos compostos serão variados ao longo do tempo de simulação, através das intervenções. Assim, valor do coeficiente representa uma “média” entre o coeficiente encontrado na fonte e nas plumas. A configuração da área reativa deve considerar a área de abrangência das plumas de etanol e de benzeno, onde deve ocorrer o processo de biodegradação. Sendo assim, as dimensões da área reativa para este cenário foram adotadas a partir do maior comprimento de pluma (etanol/benzeno) obtido em campo.

Em ambos cenários foram simulados 100 litros de gasolina comercial brasileira, assim como no experimento de campo, seguindo o modelo de fonte tipo caixa. Conforme explicitado anteriormente, a simulação foi realizada apenas para o nível 2,3 m, sendo assim, caracterizou-se o ambos os cenários com as características hidrogeológicas referentes ao nível superior (2,3m).

#### **4.7 Avaliação da funcionalidade “Áreas Reativas”**

A avaliação da funcionalidade “áreas reativas” foi realizada pela comparação entre o comprimento de pluma dos compostos simulados e medidos, utilizando-se o conceito de amplitude de localização. O resultado dos comprimentos de pluma do experimento de campo (medido) é verificado em função da detecção dos compostos químicos nos poços de monitoramento que estão a uma distância fixa da fonte (Figura 2). Assim a comparação entre os comprimentos de pluma do experimento de campo e das simulações, levou em consideração a distância entre os poços de monitoramento, optando-se por utilizar amplitudes de distância. A amplitude de localização foi definida como a distância entre o PM onde a concentração medida foi maior que o valor de corte e o PM onde não foi detectado o composto. O erro foi identificado comparando-se as duas amplitudes de localização, amplitude simulada e amplitude medida, sendo verdadeiro (V) se as amplitudes coincidem e falso (F), sem caso contrário. A estimativa do erro foi obtida a partir dos limites das amplitudes, subtraindo-se o limite superior da amplitude medida da simulada. Nos casos de não coincidência de comprimento de plumas, foi atribuído um sinal positivo (+) para o erro quando o comprimento da pluma simulada foi superior à pluma medida em campo, e um sinal negativo (-) em caso oposto.

Para a avaliação do comprimento de plumas, os passos temporais utilizados foram selecionados a partir das coletas realizadas em campo, e, dentre elas, selecionou-se as coletas onde o valor medido foi maior que o valor de corte adotado para cada composto.

Para comparação das plumas elaboradas com os valores de campo (COSTA, 2008) e as plumas simuladas com o modelo matemático, os passos temporais escolhidos foram os mesmos do experimento de campo (10, 17, 25 e 32 meses).

A análise de distribuição espacial, elaborada por COSTA (2008), foi realizada por meio de mapas probabilísticos com o método de interpolação krigagem indicativa. O método da krigagem indicativa permite a identificação de áreas de contaminação que apresentam concentrações

acima de um limite específico de risco em termos de probabilidade. Dentre os métodos de interpolação (inverso da distância ponderada, mínima curvatura), a krigagem é considerada a melhor estimativa linear não tendenciosa (*BLUE = best, linear, unbiased estimator*) (LANDIM, 2003).

Este procedimento modela atributos com alta variabilidade espacial, sem a necessidade de se ignorar os dados amostrados cujos valores estão muito distantes de uma tendência, podendo ser aplicada a conjuntos de dados que apresentam valores discrepantes (COSTA, 2008). A krigagem indicativa é utilizada para estimar um valor médio em determinado local, sendo possível elaborar estimativas para avaliar a probabilidade de uma variável exceder um valor de corte – *cutoff* (LANDIM, 2003). O método pode ser utilizado na avaliação de risco ambiental, como indicador da qualidade de águas e solos, no caso da concentração de determinado contaminante exceder a concentração máxima permitida.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Calibração do Modelo SCBR

A simulação do fluxo subterrâneo foi realizada utilizando-se os dados de entrada para a caracterização hidrogeológica (Tabela 11, Tabela 12 e Tabela 13). A partir da análise residual efetuada, considerou-se o modelo como calibrado, pois o valor do quociente entre desvio padrão e amplitude é significativamente inferior a 15%, conforme o recomendado por Anderson e Woessner (1992). Isto vai ao encontro do estabelecido pelas normas ASTM, que indicam que os valores dos resíduos devem tender a zero, mas que a análise fica a critério do profissional responsável pela calibração. A Tabela 20, mostra o resumo da análise residual dos valores de carga hidráulica simulados.

Tabela 20: Análise residual quantitativa dos valores de carga hidráulica medidos e simulados.

Data do monitoramento	<b>19/12/2004</b>
<b>Amplitude</b>	4,06E-01
<b>Média Residual</b>	3.08E-04
<b>Desvio Padrão</b>	6.20E-04
<b>Média Residual Absoluta</b>	4.51E-04
<b>Soma dos Quadrados dos Resíduos</b>	1.05E-06
<b>Resíduo Mínimo</b>	0,000145367
<b>Resíduo Máximo</b>	0.000145367
Quociente (Desvio Padrão/Amplitude)	<b>0,15%</b>
<b>Quociente (Média Residual Absoluta/Amplitude)</b>	0,11%

A partir do modelo de fluxo calibrado foi possível determinar o comportamento do fluxo subterrâneo, considerando a heterogeneidade do aquífero.

### 5.2 Fluxo

Para melhor entender como é a direção do fluxo na região do estudo foi elaborado um mapa potenciométrico e de velocidades (Figura 5),

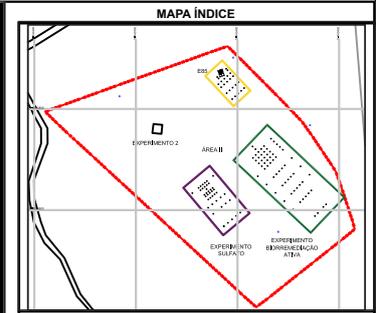
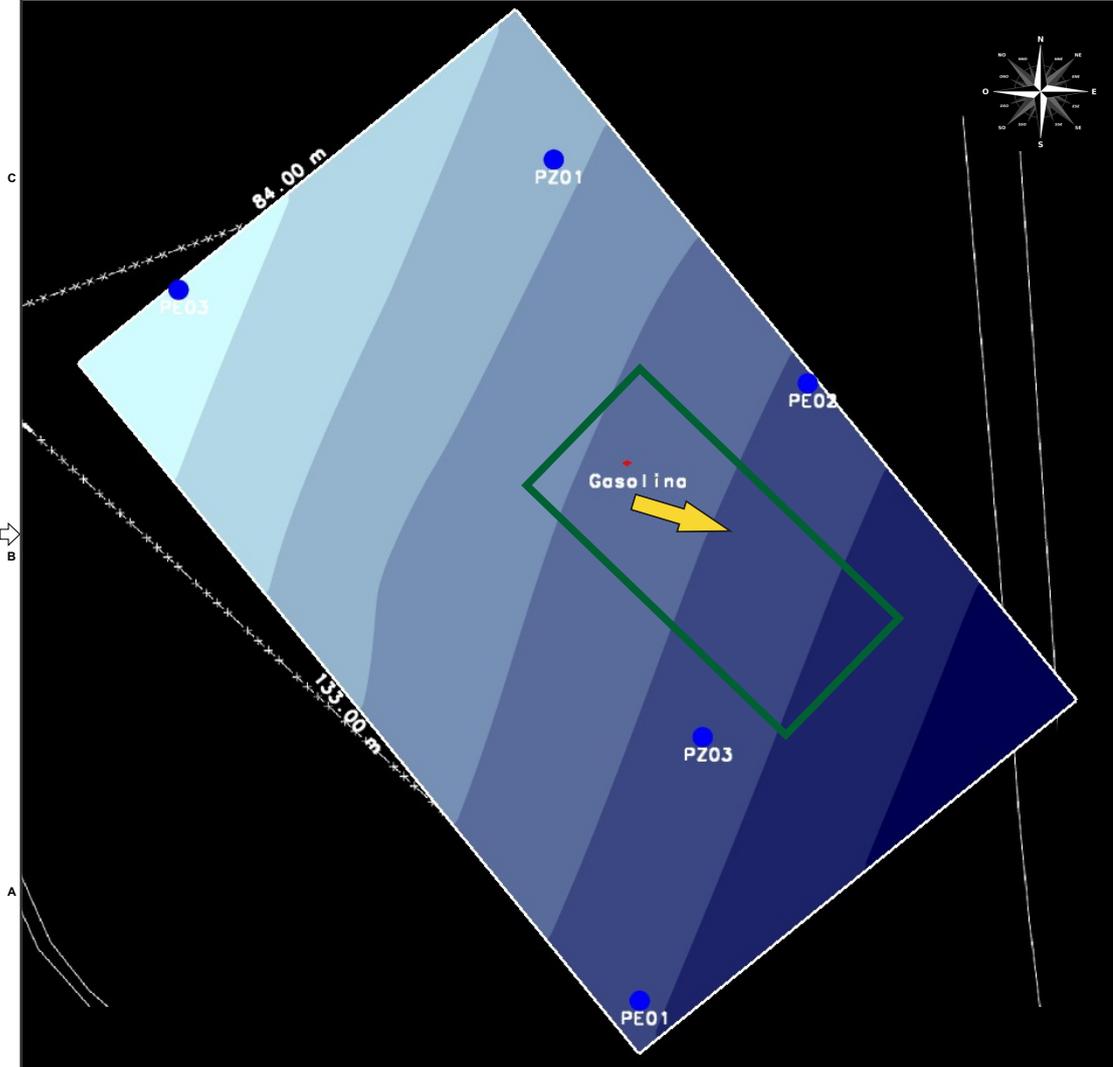
a partir dos dados de carga hidráulica monitorados em 19/11/2004, com o modelo calibrado.

A Figura 5 e Figura 6 apresentam os mapas potenciométrico e de condutividade hidráulica, e a direção de fluxo do aquífero, determinados na simulação com o SCBR. Cabe ressaltar que devido ao refinamento da malha optou-se por não mostrar os vetores velocidade gerados pelo modelo.

Os resultados das simulações do fluxo indicaram que o escoamento subterrâneo local (área de bioestimulação com nitrato) ocorre preferencialmente no sentido noroeste-sudeste, em direção ao limite da área experimental II (Figura 5).

Nesta figura destaca-se a semelhança na no sentido da velocidade na região do experimento. Em relação a magnitude da velocidade da água subterrânea, os valores variam de 5m/ano a 8m/ano estando de acordo com a velocidade estimada pelo traçador.

O mapa de condutividade hidráulica simulado com o modelo SCBR (Figura 6) indica uma maior condutividade ( $6,67 \times 10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$ ) na região sudoeste da área do experimento de bioestimulação com nitrato e conseqüentemente uma maior velocidade do fluxo subterrâneo em comparação com a região nordeste da área (aproximadamente  $4,25 \times 10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$ ).



**LEGENDA**

- Limite Área Experimental II
- Delimitação Área de Bioestimulação com Nitrato
- Poço de Monitoramento

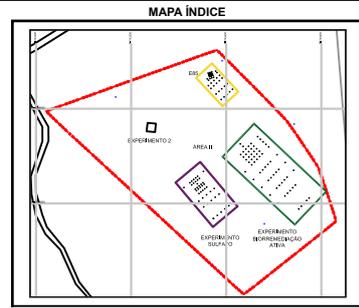
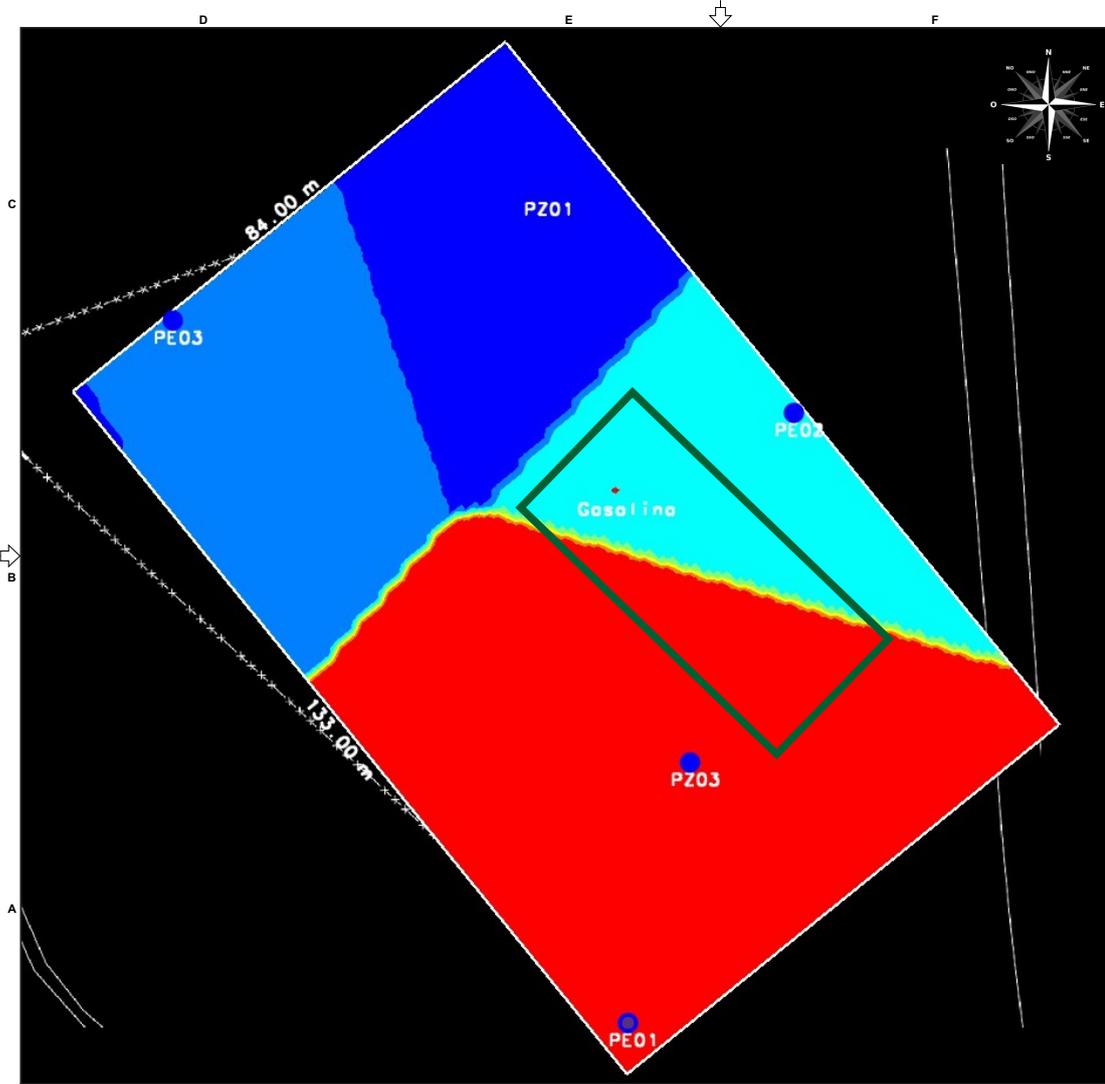
4,48  
 4,35  
 4,22  
 4,09  
 3,95  
 3,82  
 3,69  
 3,56  
 3,42

Potencial Hidráulico (m)

➔ Direção Preferencial do Fluxo

ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL	
PROJETO	DESENVOLVIMENTO E CUSTOMIZAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO SCBR
ÁREA	ÁREA EXPERIMENTAL II - BIOESTIMULAÇÃO COM NITRATO
TÍTULO	MAPA POTENCIOMÉTRICO E DE DIREÇÃO PREFERENCIAL DO FLUXO OBTIDOS COM O MODELO SCBR
DATA	17/06/2016
FOLHETO	A4

FIGURA 5



ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

PROJETO: DESENVOLVIMENTO E CUSTOMIZAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO SCBR

TÍTULO: **ÁREA EXPERIMENTAL II - BIOESTIMULAÇÃO COM NITRATO**

MAPA DE CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA OBTIDO COM O MODELO SCBR

DATA: 17/06/2016      FOLHA: A5

FIGURA 6

### 5.3 Caracterização e simulação dos cenários

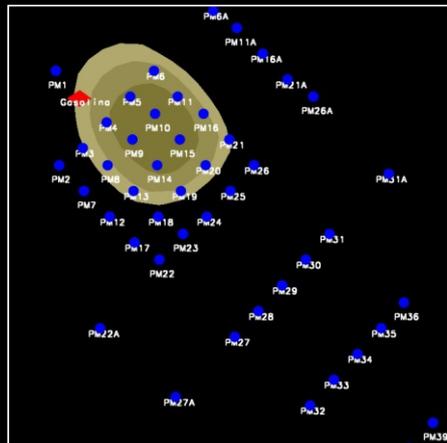
No cenário-controle, foi inserida apenas a fonte de gasolina, cuja as configurações encontram-se na Tabela 14, em que não foram realizadas intervenções. A Figura 7 e a Figura 8 apresentam as plumas simuladas de etanol e benzeno, respectivamente, simuladas sem remediação. Nas figuras é possível confirmar que caso não houvesse ocorrido a bioestimulação com nitrato as plumas de ambos os compostos (etanol e benzeno) teriam dimensões muito maiores, sendo que a pluma de etanol não se esgotaria e a de benzeno são sofreria retração até os 33 meses (tempo total da simulação). Como esperado, visto que o primeiro cenário simulado não possui nenhum tipo de tecnologia de remediação, as plumas simuladas ultrapassam (etanol ~19m, em  $t = 32$  meses; benzeno ~16m em  $t = 32$  meses) a distância das plumas medidas em campo (etanol ~0m, em  $t=32$  meses; benzeno entre 2m e 4m em  $t = 32$  meses).

Conforme explicitado no item 4.7 o cenário-remediação, foi simulado para avaliar a utilização da funcionalidade “áreas reativas” na simulação da tecnologia bioestimulação com nitrato. Neste cenário foram realizadas duas intervenções, a primeira no segundo mês de simulação, onde foi inserida a fonte de nitrato de sódio e a área reativa, e apenas o coeficiente de biodegradação de etanol foi alterado. No, 18º mês alterando o coeficiente de biodegradação do benzeno, devido ao esgotamento do etanol. As configurações alteradas na área reativa em cada intervenção encontram-se na Tabela 21.

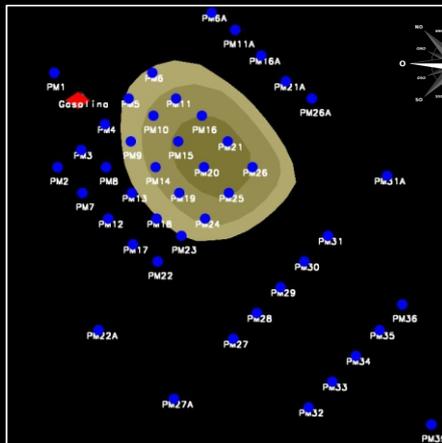
O processo foi utilizado somente para o primeiro nível, 2,3 m, pelos motivos expostos na metodologia item 4.7. A alteração do coeficiente de biodegradação do benzeno deve-se ao fato que segundo Costa (2008) enquanto o etanol estava presente na água subterrânea com concentrações superiores a  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  (10 a 17 meses), a pluma de benzeno apresentou avanço contínuo na área experimental no nível 2,3m, entre o 18º e 25º mês quando a concentração de etanol tornou-se inferior a  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , a pluma de benzeno apresentou retração. Devido a sua biodegradação, estimulada pela grande diminuição na concentração de etanol na água subterrânea.

Tabela 21: Coeficientes de decaimento inseridos na "área reativa"

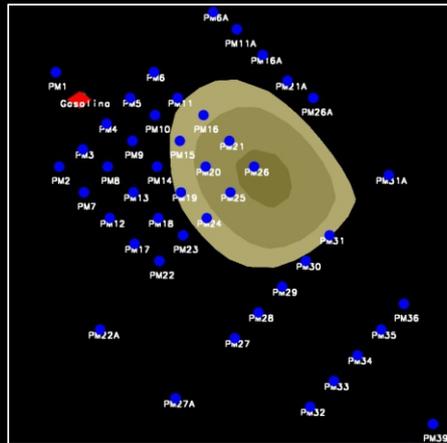
	<b>Tempo (meses)</b>	<b><i>k</i>-etanol (ano<sup>-1</sup>)</b>	<b><i>k</i>-benzeno (ano<sup>-1</sup>)</b>
<b>Intervenção 1</b>	3-18	4,8	Não considerado
<b>Intervenção 2</b>	19-33	Não considerado	13



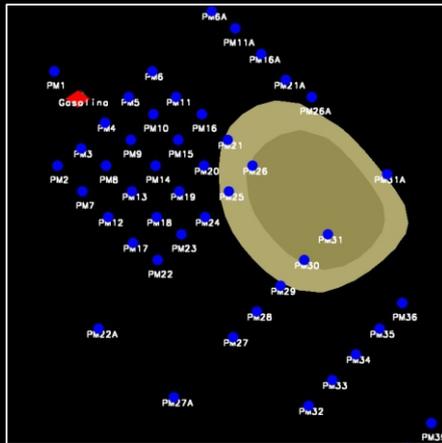
t = 10 meses



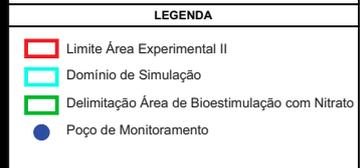
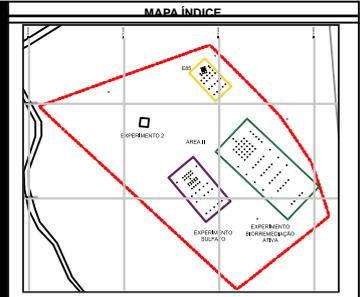
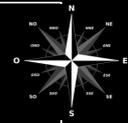
t = 17 meses



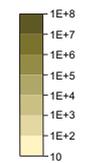
t = 25 meses



t = 32 meses



Valor de corte = 10 mg/L



Etanol (ug/L)

ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

DESENVOLVIMENTO E CUSTOMIZAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO SCBR

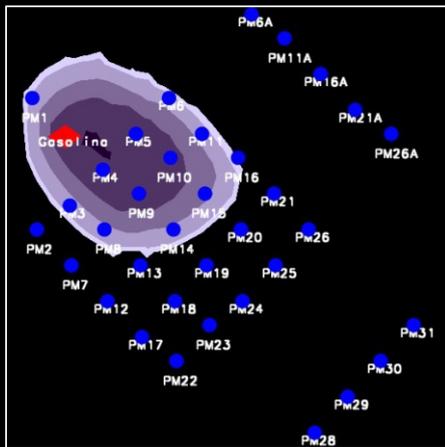
ÁREA EXPERIMENTAL II - BIOESTIMULAÇÃO COM NITRATO

EVOLUÇÃO DA PLUMA DE ETANOL NA ÁGUA SUBTERRÂNEA SIMULADA NO SCBR - NÍVEL 2,3m CENÁRIO CONTROLE

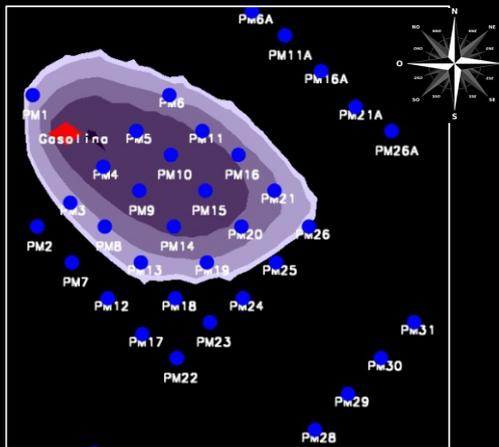
17/09/2016

AS

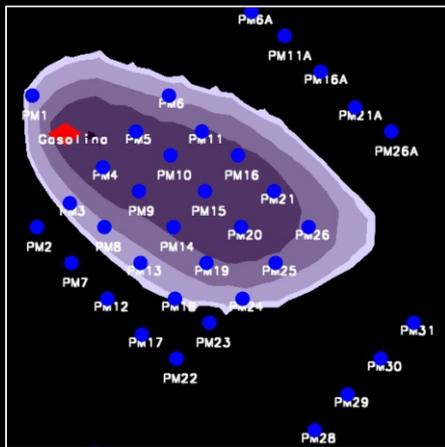
FIGURA 7



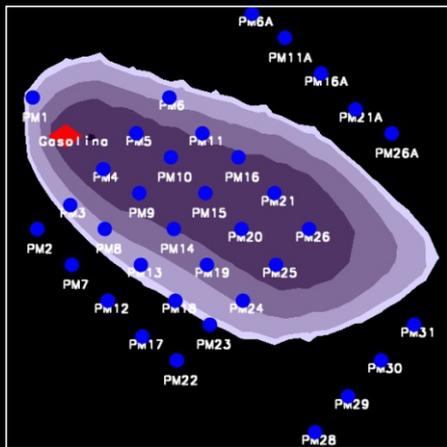
t = 10 meses



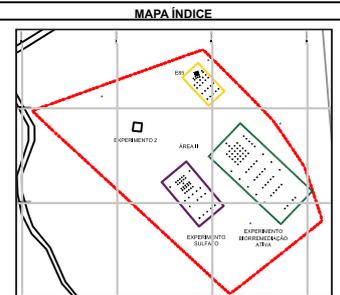
t = 17 meses



t = 25 meses



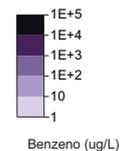
t = 32 meses



LEGENDA

- Limite Área Experimental II
- Domínio de Simulação
- Delimitação Área de Bioestimulação com Nitrato
- Poço de Monitoramento

Valor de investigação = 5 µg/L (MS 2.914/11)



ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

DESENVOLVIMENTO E CUSTOMIZAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO SCBR

ÁREA EXPERIMENTAL II - BIOESTIMULAÇÃO COM NITRATO

EVOLUÇÃO DA PLUMA DE BENZENO NA ÁGUA SUBTERRÂNEA SIMULADA NO SCBR - NÍVEL 2,3m  
CENÁRIO CONTROLE

17/06/2016

A5

FIGURA 8

### 5.3.1 Intervenções

- *Intervenção 1*

A primeira intervenção foi realizada no passo temporal 2, ou seja, a intervenção irá alterar o cenário partir do 3º mês de simulação. A tecnologia da bioestimulação com nitrato só deve ser usada para contaminações recentes, pois o receptor de elétrons nitrato é utilizado logo após o consumo do oxigênio. Sabendo-se que aproximadamente nos primeiros 3 meses, o oxigênio se esgota, o nitrato seria o próximo receptor considerando a energia de Gibb's. A energia livre de Gibb's, segundo Christensen et al., (2000) é a capacidade que um sistema possui de realizar trabalho. Processos que ocorrem espontaneamente são denominados de processos naturais ou irreversíveis. Nos processos espontâneos, a capacidade de realizar trabalho do sistema diminui, ou seja,  $\Delta G < 0$ .

Como o nitrato é solúvel (Tabela 18), a sua dissolução é rápida como aquela do etanol, sendo relevante ter em conta que para otimizar a biodisponibilidade do receptor de elétrons (nitrato) para o doador (etanol), e conseqüentemente o processo de biodegradação, é necessário que as plumas de ambos se sobreponham no mesmo espaço geográfico. Os modelos matemáticos podem ser de grande auxílio nesta etapa para aprimorar a configuração da tecnologia de remediação em campo.

Na primeira intervenção, realizada no cenário-remediação, foi inserida a fonte de nitrato, com 8857,27L, a fonte de nitrato possui 6m<sup>2</sup> de área e 2m de profundidade, as configurações estão disponíveis na Tabela 19.

Para simular a tecnologia de remediação foi inserida uma área reativa no cenário-remediação. A configuração da área reativa deve necessariamente envolver a fonte de contaminação. Em função dos dados de campo obtidos, é possível calibrar a biodegradação dentro da área reativa, em função dos resultados do experimento realizado. Dado que a opção escolhida foi trabalhar com uma única área reativa, a configuração da área reativa teve que considerar a área de abrangência das plumas de etanol/benzeno, onde deve ocorrer o processo de biodegradação. Sendo assim, as dimensões da área reativa (Tabela 22) foram adotadas, incluindo a fonte de contaminação, e utilizando o maior comprimento de pluma (etanol/benzeno) obtido em campo.

Tabela 22: Coordenadas da área reativa

Coordenadas da Área Reativa
(743402,21;6935829,00);(743411,09;6935838,60); (743424,43;6935825,99);(743416,00;6935817,04)

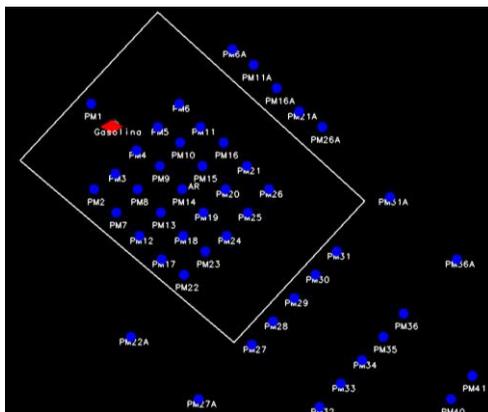


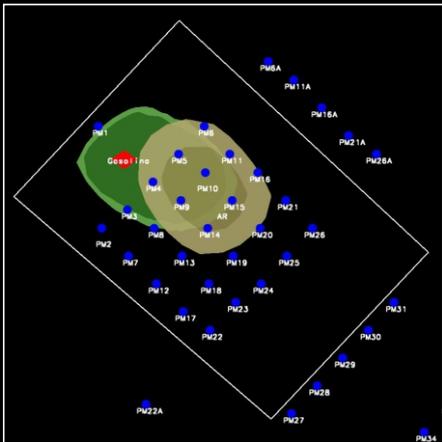
Figura 9: Localização da fonte, dos poços de monitoramento e da área reativa.

Os coeficientes de biodegradação do etanol foram ajustados para calibrar a área reativa (zona de reação acelerada) a fim de obter o esgotamento do etanol no mesmo espaço temporal daquele ocorrido no experimento de campo. Segundo as análises do Laboratório Rema, o esgotamento do etanol, no primeiro nível (2,3 m), considerando o valor de corte de 10mg/L ocorreu entre o 17º e o 25º mês. Para tal, o valor do coeficiente de decaimento do etanol na área reativa na primeira intervenção, ou seja, do 3º ao 18º mês foi de 4,8 (ano<sup>-1</sup>). Considerando que quanto mais rápido ocorrer a biodegradação do etanol e sua completa retirada da área experimental mais cedo os hidrocarbonetos monoaromáticos serão biodegradados (COSTA, 2006), no primeiro momento não foi inserido um valor para o coeficiente de decaimento do benzeno na área reativa, visto que ainda havia a presença do etanol.

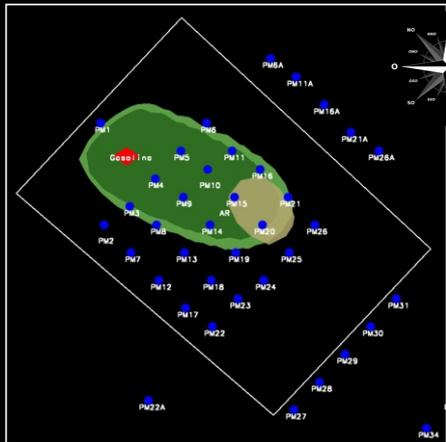
Para efeitos de simulação com o modelo SCBR, a configuração da área reativa (zona de reação acelerada) deve incluir a área-fonte de contaminação, pois o esgotamento da fonte é essencial no processo de remediação. Segundo a ABNT 16209/14, a área-fonte (AF) compreende a fonte primária e os compartimentos do meio físico contaminados pelas substâncias químicas provenientes da fonte primária (fontes secundárias).

Assim, a configuração das áreas reativas contempla a área-fonte, que dependendo da idade da fonte, pode incluir a área definida pela migração das plumas de contaminação, durante o processo de gerenciamento, a direção do fluxo subterrâneo e os bens a proteger no entorno do empreendimento, na direção do fluxo na área de interesse.

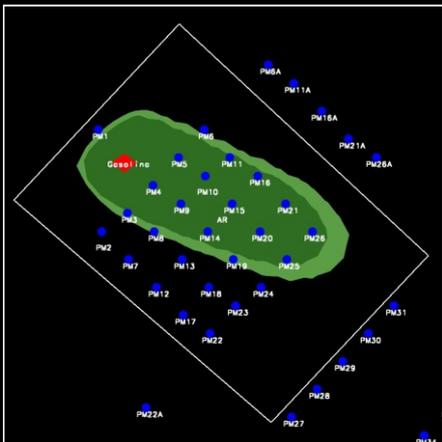
A pluma de nitrato no modelo SCBR migra praticamente sobreposta à pluma de etanol (Figura 10), devido à alta solubilidade de ambos.



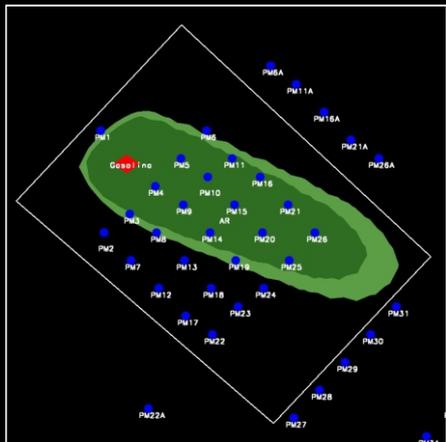
t = 10 meses



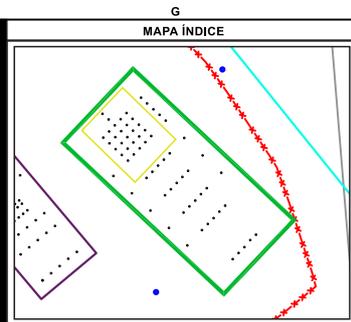
t = 17 meses



t = 25 meses



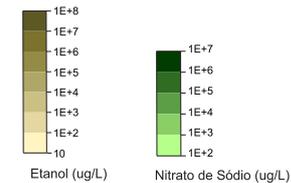
t = 32 meses



LEGENDA

- Limite Área Experimental II
- Delimitação Área de Bioestimulação com Nitrato
- Poço de Monitoramento
- Área Reativa

Valor de corte = 10 mg/L



ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL	
PROJETO DESENVOLVIMENTO E CUSTOMIZAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO SCBR	
ÁREA EXPERIMENTAL II - BIOESTIMULAÇÃO COM NITRATO	
TÍTULO EVOLUÇÃO DA PLUMA DE ETANOL E NITRATO NA ÁGUA SUBTERRÂNEA - NÍVEL 2,3m CENÁRIO REMEDIAÇÃO	
DATA 17/05/2016	CONVÊNIO AS

FIGURA 10

- *Intervenção 2*

No experimento de atenuação natural monitorada com gasolina brasileira, Schneider (2005) observou que, enquanto o etanol esteve presente na fonte de contaminação, o processo de intemperização da fonte, por dissolução, foi lento. Neste período coeficiente de decaimento de massa do benzeno, foi de  $18,25 \text{ ano}^{-1}$ . O coeficiente de dissolução do benzeno após o etanol ter sido exaurido da fonte foi igual a  $335,8 \text{ ano}^{-1}$ . Como já citado no item 3.4.6, estudos apontam que os coeficientes de biodegradação na intemperização dos hidrocarbonetos na fonte de contaminação diferem consideravelmente daqueles encontrados para as plumas. Assim, optou-se por, no primeiro momento não considerar a biodegradação do benzeno enquanto o etanol estava presente na área, e ativar coeficiente de decaimento do benzeno na área reativa (zona de reação acelerada) apenas após a exaustão do etanol.

Após o esgotamento do etanol, adotou-se como coeficiente de decaimento do benzeno na área reativa (zona de reação acelerada) o valor de  $13 \text{ ano}^{-1}$ , valor obtido por tentativa e erro para igualar a pluma de benzeno da simulação à pluma do experimento de campo. Como será utilizada a mesma área reativa em toda simulação, variando apenas os coeficientes de decaimento dos compostos ao longo do tempo de simulação, o valor do coeficiente representa uma tendência central entre os valores de coeficientes encontrados na fonte e nas plumas.

#### **5.4 Análise da funcionalidade das áreas reativa**

A fim de avaliar a aplicabilidade das áreas reativas para simular a tecnologia de remediação bioestimulação com nitrato, comparou-se os comprimentos de pluma do etanol e benzeno conforme explanado no item 4.7.

- Etanol

O valor de corte adotado para as plumas de etanol foi de  $10 \text{ mg/L}$ , o qual representou o esgotamento do etanol no primeiro nível (2,3 m) do meio monitorado. Aos 25 meses, as concentrações de etanol já eram inferiores a  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  na água subterrânea.

A comparação do comprimento das plumas de etanol (Tabela 23) identificou que para os cinco passos temporais comparados (4, 6, 14, 17 e 26 meses), somente no tempo 26 meses o comprimento da pluma coincidiu, sendo para os demais tempos a pluma simulada superior em comprimento que a medida. O fato do comprimento de pluma simulado ser

superior ao medido é positivo, visto que o modelo busca apresentar sempre o cenário conservador por questões de segurança.

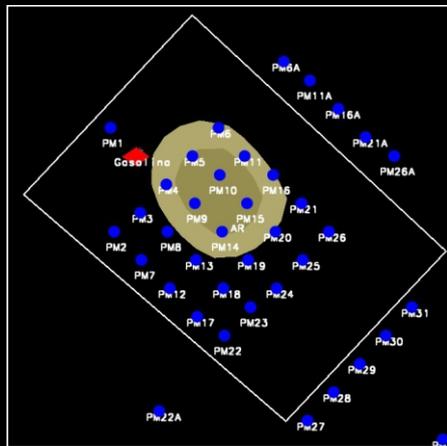
Os resultados da comparação da distância das plumas medidas em campo com a distância das plumas simuladas de etanol e benzeno no modelo encontram-se nas Tabela 23 e Tabela 24 respectivamente.

Tabela 23: Análise da amplitude de detecção entre a pluma de etanol medida em campo e simulada.

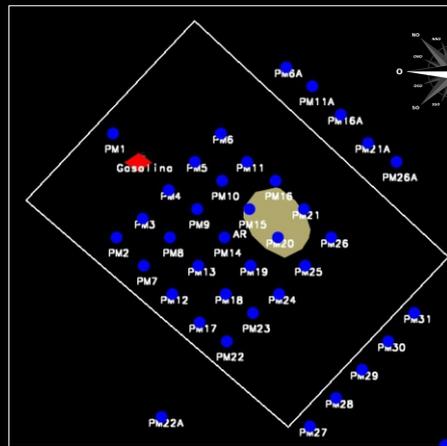
<b>Etanol</b>				
<b>Tempo (meses)</b>	<b>Amplitude em campo (m)</b>	<b>Amplitude na simulação (m)</b>	<b>Coincidem? (V/F)</b>	<b>Erro (m)</b>
<b>4</b>	2-4	4-6	F	+2
<b>6</b>	2-4	6-8	F	+4
<b>14</b>	4-6	8-10	F	+4
<b>17</b>	6-8	8-10	F	+2
<b>26</b>	0	0	V	0

No mapa de distribuição do etanol, realizados por Costa (2008), a área com probabilidade superior a 50 % é delimitada por uma linha tracejada branca, referente às concentrações superiores ao valor de corte (10 mg/L). Quanto mais próximo de 1 (verde) maior a probabilidade da concentração estar acima do valor de corte definido para a variável analisada, enquanto que mais próximo de zero (amarelo) menor a probabilidade de ocorrência de valores de concentração superiores ao valor de corte. Sendo assim, aos 25 meses, apesar do mapa apresentar a pluma de etanol, já havia ocorrido seu esgotamento segundo as análises realizadas em laboratório. A probabilidade da área em estudo apresentar alguma concentração superior ao valor de corte é inferior a 50%. Destaca-se que no experimento realizado em campo, em nenhum momento no nível 2,3 m a pluma do etanol se separou da fonte, já no modelo, aproximadamente no 8º mês ocorreu a separação do etanol da fonte de contaminação. A simulação adotada apresentou como resultado o cenário mais conservador, onde em todos os tempos medidos, o limite da pluma simulada ficou a dois ou quatro metros à jusante do limite da pluma medida.

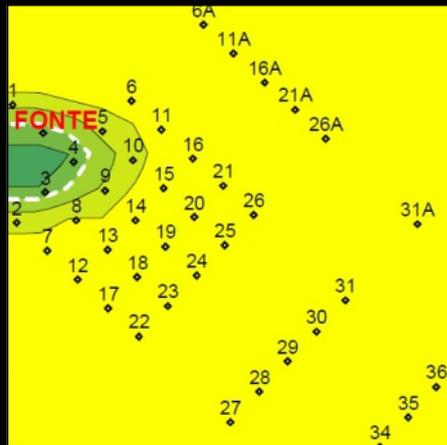
As Figuras 11 e 12 apresentam a comparação da evolução da pluma de etanol no cenário remediação simulado com a distribuição espacial do etanol no experimento de campo.



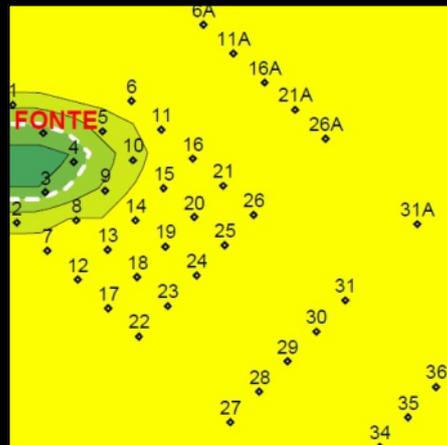
t = 10 meses (simulado)



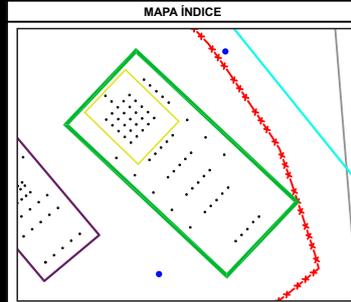
t = 17 meses (simulado)



t = 10 meses (medido)



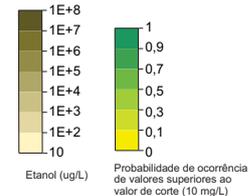
t = 17 meses (medido)



LEGENDA

- Limite Área Experimental II
- Delimitação Área de Bioestimulação com Nitrato
- Poço de Monitoramento
- Área Realva

Valor de corte = 10 mg/L



ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

DESENVOLVIMENTO E CUSTOMIZAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO SCBR

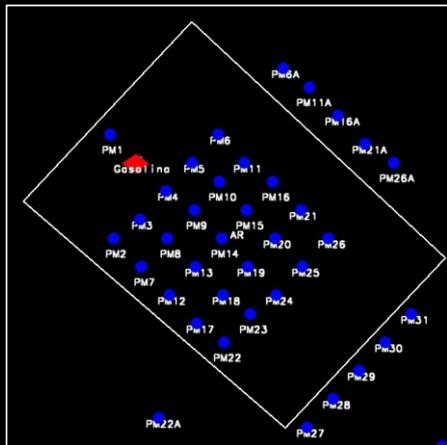
ÁREA EXPERIMENTAL II - BIOESTIMULAÇÃO COM NITRATO

COMPARAÇÃO DA EVOLUÇÃO DA PLUMA DE ETANOL NA ÁGUA SUBTERRÂNEA - NÍVEL 2,3m (SIMULADO E MEDIDO) TEMPO - 10 E 17 MESES CENÁRIO REMEDIAÇÃO

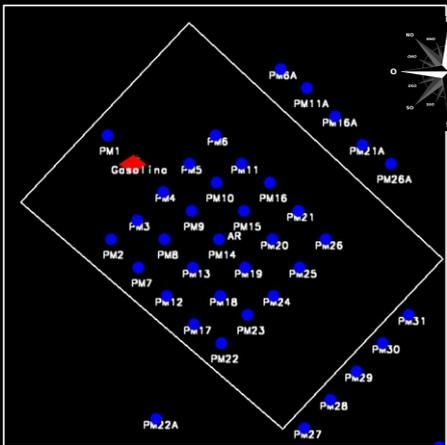
17/06/2016

A5

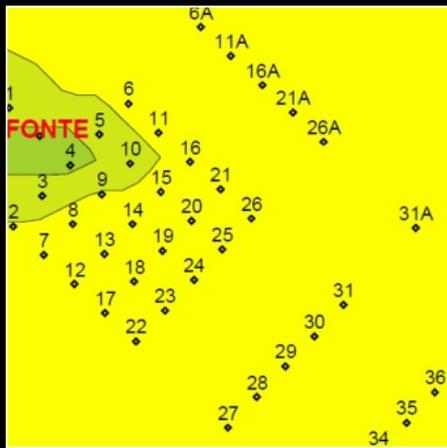
FIGURA 11



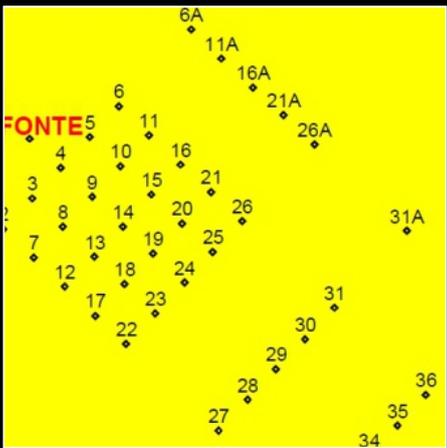
t = 25 meses (simulado)



t = 32 meses (simulado)



t = 25 meses (medido)



t = 32 meses (medido)

**MAPA ÍNDICE**

**LEGENDA**

- Limite Área Experimental II
- Delimitação Área de Bioestimulação com Nitrato
- Poço de Monitoramento
- Área Reativa

Valor de corte = 10 mg/L

1E+8	1
-1E+7	-0,9
-1E+6	-0,7
-1E+5	-0,5
-1E+4	-0,3
-1E+3	-0,1
-1E+2	0
10	

Etanol (ug/L)      Probabilidade de ocorrência de valores superiores ao valor de corte (10 mg/L)

ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

PROJETO: DESENVOLVIMENTO E CUSTOMIZAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO SCBR

ÁREA EXPERIMENTAL II - BIOESTIMULAÇÃO COM NITRATO

TÍTULO: COMPARAÇÃO DA EVOLUÇÃO DA PLUMA DE ETANOL NA ÁGUA SUBTERRÂNEA - NÍVEL 2,3m (SIMULADO E MEDIDO) TEMPO - 25 E 32 MESES CENÁRIO REMEDIAÇÃO

DATA: 17/06/2016      ASS: AS

**FIGURA 12**

- Benzeno

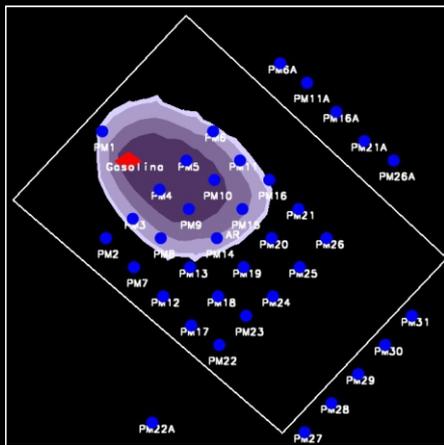
O mesmo procedimento foi aplicado para o benzeno, sendo o valor adotado de corte de 5 $\mu$ g/L foi escolhido com base no padrão de potabilidade estabelecido pela portaria n $^{\circ}$  2.914/11 (MS, 2011).

Tabela 24: Análise da amplitude de detecção entre a pluma de benzeno medida em campo e simulada.

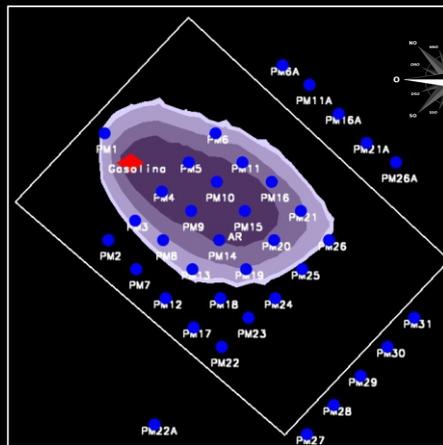
<b>Benzeno</b>				
<b>Tempo (meses)</b>	<b>Amplitude em campo (m)</b>	<b>Amplitude na simulação (m)</b>	<b>Coincidem? (V/F)</b>	<b>Erro (m)</b>
<b>4</b>	2-4	4-6	F	+2
<b>6</b>	2-4	4-6	F	+2
<b>10</b>	4-6	6-8	F	+2
<b>14</b>	4-6	8-10	F	+4
<b>18</b>	10-16	10-16	V	0
<b>25</b>	10-16	10-16	V	0
<b>33</b>	2-4	2-4	V	0

No experimento de campo aos primeiros 10 meses, as concentrações de benzeno, superiores ao valor de corte, eram observadas principalmente na região da fonte de contaminação. No nível de 2,3 metros a pluma de benzeno avançou de 4 metros (10 meses) para 10 metros à jusante da fonte aos 25 meses (Figura 13 e Figura 14). No período entre 25 e 32 meses, no entanto, a pluma de benzeno retraiu para 4m. A partir da fonte comportamento das plumas de benzeno em campo indicou que o benzeno sofreu biodegradação na água subterrânea no período entre 10 e 32 meses. Segundo Costa (2008) o maior avanço das plumas de benzeno relativamente a dos demais hidrocarbonetos monoaromáticos (tolueno, etilbenzeno e xilenos - TEX) e do etanol, entre 10 e 25 meses, evidenciou o caráter recalcitrante do benzeno e a utilização preferencial do etanol durante a bioestimulação, quando o nitrato foi o principal receptor de elétrons. O comportamento do benzeno pode ser justificado pela inibição da sua biodegradação na presença dos TEX e do etanol quando o nitrato é o receptor de elétrons (CORSEUIL et al., 1998).

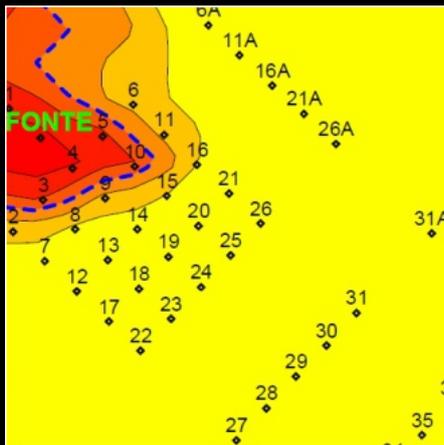
Enquanto o etanol estava presente na fonte, a biodegradação dos compostos BTEX foi inibida, determinando que a cinética de intemperização fosse lenta, sem influência do processo de biodegradação. Após este período, a elevada biomassa remanescente na fonte, decorrente da biodegradação do etanol, passou a utilizar os hidrocarbonetos do petróleo disponíveis na fonte como substrato principal, acelerando o processo de dissolução e a intemperização da fonte (SCHNEIDER, 2005). O esgotamento do etanol, no nível 2,3 m, ocorreu entre o 17° e o 25° mês, sendo assim, a biodegradação do benzeno na área reativa da simulação só foi ativada a partir do 18° mês (Tabela 21). A partir do momento em que foi alterado o coeficiente de decaimento do benzeno na simulação houve grande redução na evolução da pluma e no 22° mês ocorreu o início da retração da mesma. Como pode ser verificado na Tabela 24, os erros da simulação da pluma de benzeno no SCBR foram inferiores àqueles da simulação do etanol. Para os meses, 4, 6 e 10, a diferença foi de 2 metros, para o mês 14 a diferença foi de 4m e para os meses, 18, 25 e 33 meses, as plumas simuladas e medidas tiveram o mesmo comprimento. As Figuras 13 e 14 apresentam a comparação da evolução da pluma de benzeno no cenário remediação simulado com a distribuição espacial do benzeno no experimento de campo.



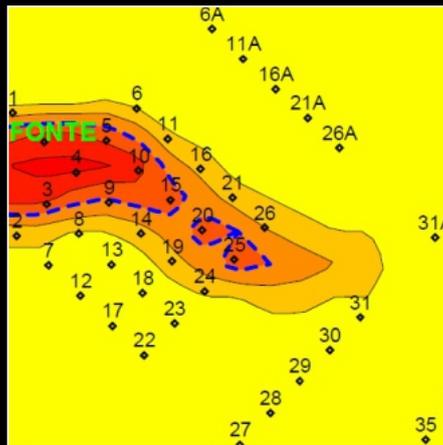
t = 10 meses (simulado)



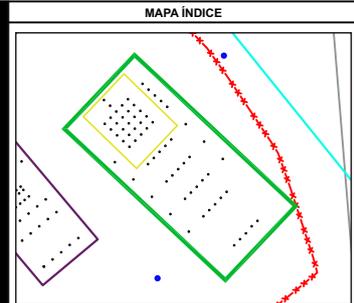
t = 17 meses (simulado)



t = 10 meses (medido)



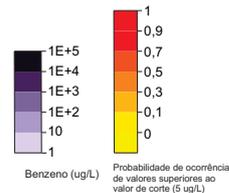
t = 17 meses (medido)



LEGENDA

- ▭ Limite Área Experimental II
- ▭ Delimitação Área de Bioestimulação com Nitrato
- Poço de Monitoramento
- ▭ Área Reativa

Valor de investigação = 5 µg/L (MS 2.914/11)



ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

DESENVOLVIMENTO E CUSTOMIZAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO SCBR

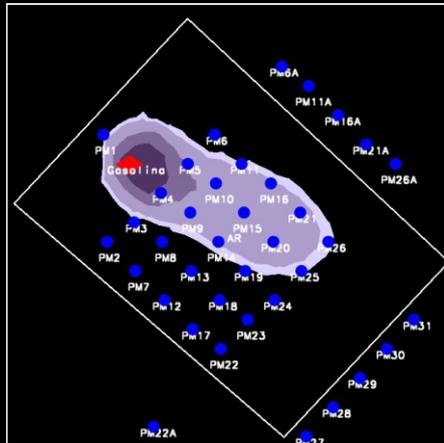
ÁREA EXPERIMENTAL II - BIOESTIMULAÇÃO COM NITRATO

COMPARAÇÃO DA EVOLUÇÃO DA PLUMA DE BENZENO NA ÁGUA SUBTERRÂNEA - NÍVEL 2,3m (SIMULADO E MEDIDO) TEMPO - 10 E 17 MESES CENÁRIO REMEDIAÇÃO

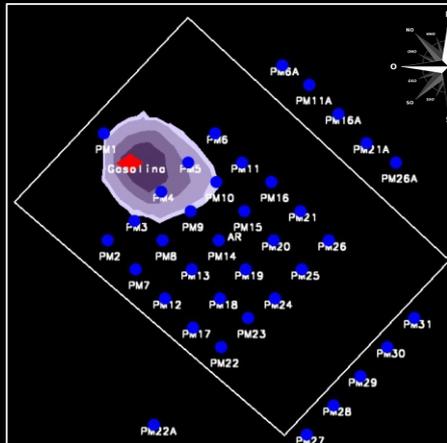
17/08/2016

AS

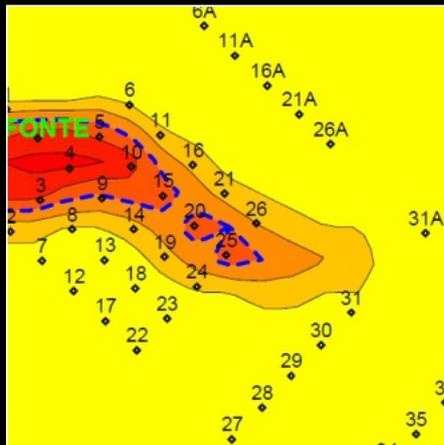
FIGURA 13



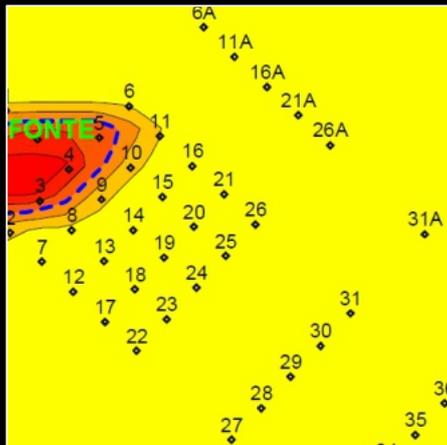
t = 25 meses (simulado)



t = 32 meses (simulado)



t = 25 meses (medido)



t = 32 meses (medido)

**MAPA ÍNDICE**

**LEGENDA**

- Limite Área Experimental II
- Delimitação Área de Bioestimulação com Nitrato
- Poço de Monitoramento
- Área Reativa

Valor de investigação = 5 µg/L (MS 2.914/11)

<p>Benzeno (µg/L)</p>	<p>Probabilidade de ocorrência de valores superiores ao valor de corte (5 µg/L)</p>
-----------------------	---

---

ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

PROJETO: DESENVOLVIMENTO E CUSTOMIZAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO SCBR

ÁREA EXPERIMENTAL II - BIOESTIMULAÇÃO COM NITRATO

TÍTULO: COMPARAÇÃO DA EVOLUÇÃO DA PLUMA DE BENZENO NA ÁGUA SUBTERRÂNEA - NÍVEL 2,3m (SIMULADO E MEDIDO) TEMPO - 25 E 32 MESES CENÁRIO REMEDIAÇÃO

DATA: 17/06/2016 ASS: AS

**FIGURA 14**

O objetivo de avaliar a funcionalidade “áreas reativas” é encontrar uma metodologia que permita ao gestor de uma área impactada avaliar a adequabilidade da tecnologia de remediação a ser utilizada, no caso específico, verificar se da bioestimulação é recomendada. A funcionalidade “área reativa” do SCBR mostrou-se eficaz na retração e biodegradação das plumas simuladas (etanol e benzeno). Os coeficientes de decaimento encontrados para o etanol e benzeno,  $4,8 \text{ ano}^{-1}$  e  $13 \text{ ano}^{-1}$ , respectivamente, podem variar de acordo com as características hidrogeológicas do local e a dimensão do acidente.

No estudo específico, o tamanho da área reativa foi escolhido em função dos resultados apresentados por Costa (2008). Em casos reais, , recomenda-se utilizar a área-fonte e, dependendo da idade da fonte e proximidade de bens a proteger, incluir a área de interesse da investigação.

A aplicação do conceito amplitude de localização foi necessária devido aos resultados insatisfatórios da comparação através das concentrações medidas e simuladas nos poços de monitoramento devido ao reduzido número de pontos com concentrações detectadas em campo e conseqüente reduzida malha amostral.

A aplicação de tecnologias de remediação com injeção de receptores de elétrons depende de vários fatores, dentre eles a idade da fonte. Neste trabalho foi estudada a bioestimulação com nitrato, aplicável para casos de vazamentos recentes. Em casos de vazamentos mais antigos, outros receptores de elétrons mais adequados podem ser usados, como o Ferro (II) ou o sulfato. Em processos licitatórios para a utilização de receptores de elétrons é relevante analisar os íons/e/ou subprodutos metabólicos presentes no meio (nitrato, íon ferro (II), manganês, sulfato, dióxido de carbono) a fim de caracterizar o processo de biodegradação em curso e otimizar a escolha do receptor de elétron mais adequado.

Para reproduzir e testar a tecnologia proposta por empresas de remediação em áreas contaminadas com gasolina brasileira devem ser seguidas as seguintes etapas: simulação do fluxo subterrâneo, em função das características hidrogeológicas da área, simulação dos compostos (benzeno/etanol) derramados. Através da funcionalidade intervenção e será criada a área reativa, levando em consideração a área-fonte, o coeficiente de decaimento dos compostos na área reativa ( $k$ ) será fornecido pela empresa, será possível verificar no modelo SCBR, por exemplo, se será possível impedir que a pluma atinja o bem a proteger.

O resultado pode identificar, por exemplo, que somente a bioestimulação não apresentaria os resultados esperados e outras tecnologias devem ser acopladas.



## 6 CONCLUSÕES

Este estudo avaliou a funcionalidade denominada “áreas reativas” no modelo matemático SCBR (Solução Corretiva Baseada no Risco) para simulação de tecnologias de bioestimulação, em áreas contaminadas por gasolina brasileira, tendo como base um experimento de campo de bioestimulação ativa com nitrato. As principais conclusões foram:

- A funcionalidade “área reativa” do SCBR mostrou-se eficaz na retração das plumas e biodegradação dos compostos químicos simulados da gasolina brasileira, tendo sido utilizados para as condições hidrogeológicas em estudo os coeficientes de decaimento encontrados para o etanol e benzeno,  $4,8 \text{ ano}^{-1}$  e  $13 \text{ ano}^{-1}$ , respectivamente.
- A comparação entre o comprimento de pluma simulado e medido utilizou o conceito de amplitude de localização, o qual permitiu de forma efetiva avaliar o resultado do modelo para a tecnologia avaliada.
- O uso do conceito amplitude de localização se mostrou mais efetivo do que a comparação através das concentrações medidas no caso de reduzidas malhas amostrais.
- A estimativa de erro identificou que o comprimento de pluma do modelo matemático foi mais conservador que o caso real, sendo a maior diferença identificada entre o comprimento de pluma simulado e medido de 4 metros, tanto para o benzeno quanto para o etanol.
- As plumas simuladas foram superiores as medidas em campo, o erro foi considerado positivo, visto o modelo conservador.
- A idade da fonte é relevante para a escolha do receptor de elétrons a ser utilizado na injeção. O nitrato é utilizado apenas para vazamentos recentes, estando outros receptores, como o sulfato disponível para vazamentos mais antigos. Análises hidrogeoquímicas da área impactada são relevantes para caracterizar o processo de biodegradação em curso.
- A simulação da pluma do receptor de elétrons permite verificar se ocorre a sua sobreposição com a pluma de etanol, para que ocorra a biodegradação.
- O usuário do modelo deverá estimar a massa teórica do receptor de elétrons com base na relação estequiométrica de biodegradação dos doadores de elétrons (BTEX e etanol).

- Os coeficientes de decaimento nas áreas reativas dependem não só do volume derramado, como também da hidrogeologia local e biodisponibilidade do receptor de elétrons utilizado no meio subterrâneo.
- Com a funcionalidade área reativa, o gestor pode avaliar o coeficiente de biodegradação proposto pela empresa de remediação, e com a funcionalidade intervenção, iniciar o processo de remediação, considerando o tempo já decorrido após o derramamento.
- A aplicação da funcionalidade “áreas reativas” no modelo matemático SCBR, pode ser considerada uma alternativa tecnológica para avaliar a utilização de processos de bioestimulação na gestão de áreas contaminadas, visando auxiliar o gestor no processo decisório.

## 7 RECOMENDAÇÕES

- Realizar outras simulações com base em outros experimentos de campo de bioestimulação para validar o uso da funcionalidade “áreas reativas”, o uso das intervenções e avaliar os coeficientes de decaimento nas áreas reativas.
- Aplicar melhorias na funcionalidade “intervenções” do SCBR, a fim de evitar a repetição das simulações quando são necessárias alterações nos coeficientes de biodegradação, como também permitir a simulação de diferentes compostos químicos que não foram simulados anteriormente à intervenção.



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAS - Associação Brasileira de Águas Subterrâneas. **Atenuação Natural de Contaminantes Metodologias para a Delimitação do Perímetro de Proteção de Poços (PPP)**. Disponível em: < <http://www.abas.org/abasinforma/121/paginas/09.htm>> Acesso em maio, 2016.

ANDRADE, J. A.; AUGUSTO, F.; JARDIM, I. C. S. F. **Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados**. Eclét. Quím., São Paulo, v. 35, n. 3, p. 17-43, Sept. 2010

ARONSON, D.; HOWARD, H. P. **Anaerobic Biodegradation of Organic Chemicals in groundwater: A Summary of Field and Laboratory Studies**. Relatório. Environmental Science Center, Syracuse Research Corporation. North Syracuse, NY, 1997. 263p.

BEDIENT, P.B.; RIFAI, H.S.; NEWELL, C.J. **Ground Water Contamination. Transport and Remediation**. 2a ED. New Jersey: Prentice Hall PTR. Saddle River, 1999. 604p.

BONGANHA, C.A.; GUIGUER, N.; PEREIRA, S. Y.; OLIVEIRA, L. C.; RIBEIRO, M. L. **Conceitos e fundamentos da modelagem matemática para gerenciamento de recursos hídricos subterrâneos**. Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas. Revista Analytica, 2007.

BORGHETTI, N.R.B.; BORGHETTI, J.R.; ROSA FILHO, E.F. **Aqüífero Guarani: a verdadeira integração dos países do Mercosul**. Curitiba, 2004. 214p.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Manual de Gerenciamento de áreas contaminadas**. São Paulo, 1999. Disponível em: < <http://areascontaminadas.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/45/2013/11/1100.pdf>> Acesso em maio 2016.

CETESB. **Planilha de RSLs (Risk Screening Levels) do programa “Superfund” da USEPA**. 2013

CETESB. **O gerenciamento de áreas contaminadas no Estado de São Paulo. Cadastro de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo.** 2015

CHAPELLE, F.H. **Ground-water Microbiology and geochemistry.** 2 Ed. New York: John Wiley and Sons, 477p., 2001.

CHEMICAL BOOK. 2016. Disponível em: < [http://www.chemical-book.com/ChemicalProductProperty\\_EN\\_CB8854258.htm](http://www.chemical-book.com/ChemicalProductProperty_EN_CB8854258.htm) >

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.

COLLA, L. M.; PRIMAZ, A. L.; LIMA, M. DE; BERTOLIN, T. E.; COSTA, J. A. V. **Isolamento e seleção de fungos para biorremediação de solo contaminado com herbicidas triazínicos.** Ciênc. Agrotec., v. 32, p. 809–813, 2008.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n. 420. *DOU n° 249, de 30/12/2009.*(2009)

CONNOR, J. A.; BOWERS, R. L.; PAQUETTE, S. M; NEWELL, C. J. **Soil Attenuation Model for Derivation of Risk-Based Soil Remediation Standards.** Groundwater Services, Inc., Houston, Texas. 1997.

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

CORSEUIL, H. X.; FERNANDES, M. **Co-solvency effect in aquifers contaminated with ethanol-amended gasoline.** In: Fifth international In situ and On-site Bioremediation Symposium, 1999

CORSEUIL, H. X; SCHNEIDER, M. R; ROSÁRIO M; MALISKA, C. J. **Solução Corretiva Baseada no Risco (SCBR): Modelo matemático de tomada de decisão para o gerenciamento ambiental de águas subterrâneas contaminadas.** XIV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. (2006)

CORSEUIL, H. X.; MONIER, A. L.; FERNANDES, M.; SCHNEIDER, M. R.; NUNES, C. C.; ROSÁRIO, 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, 2011a.

COSTA, A. H. R.; CORSEUIL, H. X.; WENDT, M. F. **Biorremediação com injeção de nitrato de águas subterrâneas contaminadas por vazamento de gasolina.** In: XIV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. Curitiba. Anais do 14º Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. São Paulo: ABAS, 2006. p. 1-11.

COSTA, A. H. **Bioestimulação com Injeção de Nitrato em Águas Subterrâneas Impactadas por Derramamento de Gasolina com Etanol.** Florianopolis. xvii. 248 f., 2008.

COSTA, A.H.; NUNES, C. C.; CORSEUIL, H. X. **Biorremediação de águas subterrâneas impactadas por gasolina e etanol com o uso de nitrato.** *Eng. Sanit. Ambient.*, Rio de Janeiro , v. 14, n. 2, p. 265-274, June 2009.

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.

DOMENICO, P.A.; SCHWARTZ, F. W. **Physical and Chemical Hydrogeology.** 2nd. New York, NY: Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1998, 506p

FERNANDES, M.; CORSEUIL, H. X. **Contaminação de águas subterrâneas por derramamento de gasolina – efeito cossolvência.** In: 3º Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1996, Gramado. Anais do 3º Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro: ABES, 1996. p. 1-8.

FERNANDES, M. **Atenuação natural da contaminação de aquífero submetido a derramamento de gasolina.** 2002. Tese de Doutorado. Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Catarina.

FETTER, C. W. **Applied Hydrogeology**. 3ª. ed. New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 1994, 691p.

FITTS, C.R. **Groundwater Science**. San Diego: Academic Press, 2002. 450 p.

FUNASA - FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE. **Manual de Construção de Poços Tubulares Profundos**, 2004.

GUIGUER, N. **Poluição das águas subterrâneas e do solo causada por vazamentos em postos de abastecimento**. Waterloo Hydrogeologic, Inc. 356p, 2000.

HALMEMIES, S., GRONDAHL, S., ARFFMAN, M., NENONEN, K., TUHKANEN, T. **Vacuum extraction based response equipment for recovery of fresh fuel spills from soil**. Journal of Hazardous Materials 97(1–4), 127–143. 2003

HOLLIGER, C.; GASPARD, S.; GLOD, G.; HEIJMAN, C.; SCHUMACHER, W.; SCHWARZENBACH, R.P. & VAZQUEZ, F. **Contaminated environments in the subsurface and bioremediation: organics contaminants**. FEMS Microbiology Reviews, v.20, p. 517-523, 1997.

ITRC – Interstate Technology & Regulatory Council. 2011. **Biofuels: Release Prevention, Environmental Behavior, and Remediation**. BIO-FULS-1. Washington, D.C, 2011.

IRITANI, M.A. **Modelação matemática tridimensional para a proteção das captações de água subterrânea**. Tese (Doutorado). USP, São Paulo, 1998. 200 p.

LANDIM, P.M.B.; USHIZIMA, T.M. **GEOEAS: exemplo de aplicação em análise geostatística**. DGA/IGCE/UNESP/Rio Claro. Laboratório de Geoinformática, Texto Didático 11, 42p., 2003.

LIMA, J. E. F. W; SILVA, E.M; KOIDE, S. **Utilização da ferramenta Feflow na modelagem do fluxo vertical da água no solo**. 2012.

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.

MACKAY, D.M.; ROBERTS, P.V.; CHERRY, J.A. **Transport of Organic Contaminants in Groundwater.** Environmental Science and Technology, v. 19, n. 5, p. 384-392, 1985.

MACKAY, D. M.; SIEYES, N. R.; EINARSON, M.D.; FERIS, K. P.; PAPPAS, A. A.; WOOD, I. A.; JACOBSON, L. **Impact of ethanol on the natural attenuation of benzene, toluene, and o-xylene in a normally sulfate-reducing aquifer.** Environmental Science & Technology. 2006.

MANDLE, R. J. **Groundwater Modeling Guidance. Ground Water Modeling Program.** Michigan Department of Environmental Quality (MDEQ). 2002. 55 p.

MÜLLER, C. C. **Investigações forenses e a previsão da idade da fonte em áreas contaminadas por gasolina com etanol.** Florianópolis. 2013. 95p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental – Universidade Federal de Santa Catarina.

MS - Ministério da Saúde. **Portaria ministerial N° 2.914/2011.**

NORRIS, R. D...[et al.] **Handbook of bioremediation.** Robert Kerr Environmental Research Laboratory, Oklahoma. 1993.

NUNES, C. C.; CORSEUIL, H. X. **Importância do etanol na atenuação natural de águas subterrâneas impactadas por gasolina.** Engenharia Sanitária e Ambiental , v. 12, n.3, p. 259-265, 2007.

NUNES, C. C. **Dinâmica da variação dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos em águas subterrâneas impactadas por derramamentos de gasolina com etanol.** Tese (Doutorado). UFSC, Santa Catarina, 2006.

ROBB, J; MOYER, E. **Natural attenuation of benzene and MTBE at four midwestern retail gasoline marketing outlets.** Contam. Soil Sed. Water, Spring:67-71, 2001

SCBR; PETROBRAS – PETRÓLEO BRASILEIRO S.A.; UFSC – UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA; ESSS – ENGINEERING SIMULATION AND SCIENTIFIC SOFTWARE. **Solução Corretiva Baseada no Risco (SCBR) – versão 3.1: Guia do Usuário.** Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2015a. 121p. (Trabalho não publicado).

SCBR; PETROBRAS – PETRÓLEO BRASILEIRO S.A.; UFSC – UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA; ESSS – ENGINEERING SIMULATION AND SCIENTIFIC SOFTWARE. **Solução Corretiva Baseada no Risco (SCBR) – Manual de Referências Técnicas.** Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2015b. 125p. (Trabalho não publicado).

SCHAMBECK, C. M; CORSEUIL, H. X. **Avaliação da interação de múltiplos substratos em águas subterrâneas impactadas por misturas de combustíveis.** XIX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 2012.

SCHNEIDER, M. R.; AMORIM, A. P. O.; CORSEUIL, H. X. **Avaliação dos métodos para determinação dos coeficientes de biodegradação dos compostos BTEX e etanol em águas subterrâneas contaminadas por gasolina.** In: XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. Florianópolis. Anais do 12º Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. São Paulo: ABAS, 2002.

SCHNEIDER, M. R. **Intemperismo de fontes de contaminação em aquíferos impactados por derramamentos de gasolina e álcool e a influência sobre o risco à saúde humana.** Florianópolis, 2005.

SCHNEIDER, M. R.; SILVEIRA, O. D.; CORSEUIL, H. X. **Intemperismo da gasolina com etanol em sistemas subsuperficiais.** In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Campo Grande. Anais do 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro: ABES, 2005-b. p. 1-9.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P.M. & IMBODEN, D.M. **Environmental Organic Chemistry.** 2th Ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2003.

SIENKO, M., PLANE, R. **Chemistry, Second Edition, International Student Edition.** 1961

SUTHERSAN, S.S. **In Situ Bioremediation. Remediation Engineering: design concepts**. Boca raton: CRC Press LLC, 1999.

SUTHERSAN, S. S. **Natural and Enhanced Remediation Systems**. CRC Press, 2001

TAVARES, S. R, L. **Remediação de solos e águas contaminadas por metais pesados: Conceitos básicos e fundamentos**. Rio de Janeiro, RJ, 2013

TESTA, S.M. & WINEGARDNER, D.L. **Restoration of contaminated aquifers: petroleum hydrocarbons and organics compounds**. CRC Press, 2<sup>nd</sup> ed., 2000, 446p.

USACE – US Army Corps of Engineers. **Groundwater Hydrology**. Department of the Army U.S. Army Corps of Engineers Washington. 1999

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **How to Evaluate alternative cleanup technologies for underground storage tank sites**. Office of Solid Waste and Emergency Response, US Environmental Protection Agency. Publication # EPA 510-B-95-007, Washington, DC. 1995a.

\_\_\_\_\_. **Soil Screening Guidance: Technical Background Document**. EPA/540/R-95/128. Washington D.C., May 1996.

\_\_\_\_\_. **How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites: A Guide for Corrective Action Plan Reviewers**. EPA/510/R-04/002. Washington, DC. 2004.

\_\_\_\_\_. **Regional Screening Level (RSL) Chemical-specific Parameters Supporting Table**. 2014

WIEDEMEIER, T.H., RIFAI, H.S., NEWEL, C.J. & WILSON, J.T. **Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 617p., 1999.

ZHAN, H., PARK, E. **Vapor flow to horizontal wells in unsaturated zones**. Soil Science Society of America Journal 66(3), 710–721. 2002.





**APÊNDICE I - Tabela dos Poços de Monitoramento inseridos no SCBR.**

Nome	Posição x (m)	Posição y (m)	C.H.	Cond. Hid
PE01	743410.016	6935750.373	3.713	0
PE02	743435.038	6935842.915	3.793	4.25E-04
PE03	743341.238	6935857.196	4.08	3.42E-04
PM1	743406.75	6935832.41	0	0
PM10	743412.5	6935829.77	0	0
PM11	743413.84	6935831.22	0	0
PM11A	743417.27	6935834.86	0	0
PM12	743409.85	6935824.05	0	0
PM13	743411.27	6935825.47	0	0
PM14	743412.61	6935826.89	0	0
PM15	743413.95	6935828.42	0	0
PM16	743415.33	6935829.84	0	0
PM16A	743418.76	6935833.48	0	0
PM17	743411.31	6935822.67	0	0
PM18	743412.69	6935824.17	0	0
PM19	743414.03	6935825.63	0	0
PM2	743406.94	6935826.77	0	0.00E+00
PM20	743415.41	6935827.05	0	0
PM21	743416.79	6935828.54	0	0
PM21A	743420.21	6935832.18	0	0
PM22	743412.77	6935821.33	0	0
PM22A	743409.33	6935817.7	0	0
PM23	743414.14	6935822.79	0	0
PM24	743415.52	6935824.25	0	0

Nome	Posição x (m)	Posição y (m)	C.H.	Cond. Hid
PM25	743416.86	6935825.7	0	0
PM26	743418.24	6935827.16	0	0
PM26A	743421.67	6935830.8	0	0
PM27	743417.13	6935817.24	0	0
PM27A	743413.69	6935813.61	0	0
PM28	743418.51	6935818.69	0	0
PM29	743419.85	6935820.15	0	0
PM3	743408.32	6935828.23	0	0
PM30	743421.23	6935821.56	0	0
PM31	743422.61	6935823.06	0	0
PM31A	743426.04	6935826.7	0	0
PM32	743421.5	6935813.14	0	0
PM32A	743418.06	6935809.51	0	0
PM33	743422.88	6935814.55	0	0
PM34	743424.26	6935816.05	0	0
PM35	743425.6	6935817.47	0	0
PM36	743426.94	6935818.92	0	0
PM36A	743430.37	6935822.56	0	0
PM37	743425.87	6935809.04	0	0
PM37A	743422.43	6935805.41	0	0
PM38	743427.25	6935810.49	0	0
PM39	743428.63	6935811.87	0	0
PM4	743409.66	6935829.69	0	0
PM40	743429.97	6935813.4	0	0
PM41	743431.35	6935814.82	0	0
PM41A	743434.77	6935818.46	0	0
PM42	743430.2	6935804.89	0	0
PM42A	743426.76	6935801.26	0	0

Nome	Posição x (m)	Posição y (m)	C.H.	Cond. Hid
PM43	743431.59	6935806.34	0	0
PM44	743432.96	6935807.73	0	0
PM45	743434.31	6935809.26	0	0
PM46	743435.68	6935810.67	0	0
PM47	743437.47	6935798.01	0	0
PM48	743438.85	6935799.47	0	0
PM49	743440.22	6935800.85	0	0
PM5	743411.04	6935831.14	0	0
PM50	743441.59	6935802.53	0	0
PM51	743442.94	6935803.8	0	0
PM6	743412.42	6935832.6	0	0
PM6A	743415.85	6935836.24	0	0
PM7	743408.4	6935825.44	0	0
PM8	743409.78	6935826.89	0	0
PM9	743411.16	6935828.31	0	0
PZ01	743397.215	6935876.308	4.119	3.14E-04
PZ02	743378.172	6935783.436	3.795	0.00E+00
PZ03	743419.381	6935790.209	3.732	6.67E-04
PZ04	743450.502	6935776.662	3.69	0.00E+00
PZ05	743312.879	6935840.342	4.032	2.60E-04

## APÊNDICE II – Cálculo do coeficiente de retardo do benzeno e etanol na área de estudo.

- Benzeno

Coeficiente de distribuição carbono orgânico (Koc):

$K_{oc} = 61,7 \text{ L/kg}$  (CETESB, 2013)

Fração de carbono orgânico no solo (foc):

$f_{oc} = 0,06\%$  (Corseuil et al., 2011)

Coeficiente de distribuição solo-água (Kd):

$K_d = f_{oc} \times K_{oc} \quad K_d = 3,702 \text{ L/kg}$

Densidade do solo ( $\rho_d$ ):

$\rho_d = 1700 \text{ kg/m}^3$  (MULLER, 2013)

Porosidade efetiva ( $\eta_e$ ):

$\eta_e = 15\%$  (COSTA, 2008)

Coeficiente de retardo (R):

$$R = 1 + \frac{\rho_b \cdot K_d}{\eta_e}$$

$R_{\text{benzeno}} = 1,42$

- Etanol

Coefficiente de distribuição carbono orgânico (Koc):

Koc = 1,19 L/kg (EPA,2014)

Fração de carbono orgânico no solo (foc):

foc = 0,06% (Corseuil et al., 2011)

Coefficiente de distribuição solo-água (Kd):

Kd = foc x Koc            Kd = 0,0696 L/kg

Densidade do solo (pd):

pd = 1700 kg/m<sup>3</sup> (MULLER, 2013)

Porosidade efetiva (ηe):

ηe = 15% (COSTA, 2008)

Coefficiente de retardo (R):

$$R = 1 + \frac{\rho_b \cdot K_d}{\eta_e}$$

Rbenzeno = 1,00