

APLICAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO SCBR PARA A
PREVISÃO DO COMPRIMENTO DE PLUMAS DE ETANOL E
BENZENO EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Matheus Pinheiro Massaut

Matheus Pinheiro Massaut

**APLICAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO SCBR PARA A
PREVISÃO DO COMPRIMENTO DE PLUMAS DE ETANOL E
BENZENO EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS**

Trabalho apresentado à Universidade Federal de Santa Catarina para a Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental

Orientador: Dr. Marcio Roberto Schneider
Coorientador: Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil

Florianópolis
2016

Massaut, Matheus Pinheiro

Aplicação do modelo matemático SCBR para a previsão do comprimento de plumas de etanol e benzeno em águas subterrâneas / Matheus Pinheiro Massaut ; orientador, Marcio Roberto Schneider ; coorientador, Henry Xavier Corseuil. - Florianópolis, SC, 2016.

78 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. BTEX. 4. simulação matemática. I. Schneider, Marcio Roberto. II. Corseuil, Henry Xavier.

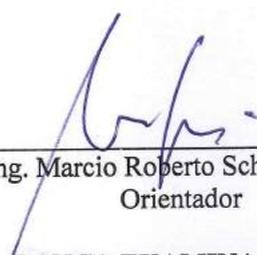
III. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental. IV. Título.

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

APLICAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO SCBR PARA A
PREVISÃO DO COMPRIMENTO DE PLUMAS DE ETANOL E
BENZENO EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

MATHEUS PINHEIRO MASSAUT

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

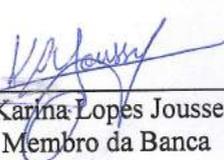


Eng. Marcio Roberto Schneider, Dr.
Orientador

BANCA EXAMINADORA:



Eng.ª Cristina Cardoso Nunes, Dr.ª
Membro da Banca



Eng.ª Karina Lopes Joussef, M.ª
Membro da Banca

AGRADECIMENTOS

Primeiramente ao meu orientador, Marcio Roberto Schneider, por toda paciência, atenção, críticas e sugestões fundamentais ao meu trabalho.

A todos os professores do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFSC, responsáveis pela construção do profissional de engenharia em que me tornei, especialmente ao Prof. Henry, coorientador deste TCC, e ao Prof. Nilson, responsável pelo meu aprofundamento na área da Hidrogeologia.

Agradeço a toda a equipe do REMA, especialmente a Cristina e a Karina, pelo apoio na pesquisa e pela oportunidade do estágio.

Aos meus amigos e colegas pelo companheirismo, amizade e por terem feito parte de um momento de crescimento pessoal.

Ao meu namorado, Moa, por sua atenção, força, paciência e ajuda indispensáveis ao meu trabalho.

À minha maravilhosa família, minhas irmãs e afilhadas, que são bênçãos que Deus me deu e aos meus pais que, além de serem meus exemplos e minha referência, sempre fizeram de tudo pela minha educação e por isso dedico todas as minhas conquistas aos meus guerreiros.

E por fim, à Deus, que me ilumina e governa para eu aprender a cada dia mais.

*Aos meus queridos pais,
Ângela e Jader.*

“A persistência é o caminho do êxito”.
Charles Chaplin

RESUMO

A contaminação dos ambientes subsuperficiais adquiriu maior importância nos últimos anos devido à identificação de um crescente número de casos de vazamentos e ao aumento do rigor da legislação. O contato da gasolina com a água subterrânea proporciona a migração dos hidrocarbonetos mais solúveis - BTEX: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos - com o fluxo de água subterrânea. Este problema pode ser agravado pela presença do etanol. O biocombustível possui a capacidade de aumentar a solubilidade aquosa dos hidrocarbonetos de petróleo e retardar o seu processo de biodegradação, enquanto estiver presente no aquífero. Por consequência, a pluma destes compostos pode se deslocar por uma extensão maior. As plumas de contaminantes foram simuladas no modelo matemático SCBR (Solução Corretiva Baseada no Risco). Este modelo se diferencia por considerar a interferência do etanol nos processos de solubilização e biodegradação dos hidrocarbonetos. Este trabalho apresenta um estudo de previsão do comprimento de plumas de etanol e benzeno em águas subterrâneas por meio da simulação de diversos cenários de contaminação. Os resultados constituíram a elaboração de ábacos que relacionam o comprimento das plumas de contaminação com diversas variáveis hidrogeológicas. Através dos ábacos pode-se observar que quanto maior a fração de carbono orgânico, menor a diferença entre os comprimentos de pluma observados para os combustíveis considerados – Gasolina Pura, E10, E25 e E85.

Palavras-chave: Águas subterrâneas, BTEX, comprimento de pluma, SCBR.

ABSTRACT

Contamination of subsurface environments has gained greater importance in recent years due to the identification of an increasing number of cases of leakages and increase the stringency of the law. The contact of the gasoline with the ground water provides the migration of the more soluble hydrocarbons - BTEX: benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes - with the groundwater flow. This problem can be exacerbated by the ethanol presence. The biofuel has the ability to raise the aqueous solubility of petroleum hydrocarbons and slow biodegradation process, while present in the aquifer. Accordingly, compounds of the plume can move by a greater extent. The plumes of contaminants were simulated in the mathematical model SCBR (Remedial Solution Risk Based). This model is distinguished by considering the interference of ethanol in the solubilization process and biodegradation of hydrocarbons. This paper presents a study forecast length of ethanol and benzene in groundwater through the simulation of different contamination scenarios. The results were the development of abacus relating the length of the contamination plumes with different hydrogeological variables. Through the abacus can be seen that the greater the organic fraction car-Bono, the smaller the difference between the observed lengths plume of fuel considered - Pure Gas, E10, E25 and E85.

Keywords: Groundwater, BTEX, lengths plume, SCBR.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E CONTEXTUALIZAÇÃO.....	21
2 OBJETIVOS.....	25
2.1 Objetivo Geral.....	25
2.2 Objetivos Específicos	25
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
3.1 Formação da Pluma de Contaminantes.....	27
3.2 Influência do Etanol.....	28
3.2.1 Efeito cossolvência.....	29
3.2.2 Incremento na Cinética de Biodegradação	29
3.3 Extensão das Plumagens de Contaminação	30
3.4 Modelagem Matemática no Gerenciamento de Áreas Contaminadas.....	30
3.5 Modelo Matemático Solução Corretiva Baseada no Risco.....	31
3.5.1 Formulação Matemática do SCBR.....	32
3.5.2 Condições de Contorno	34
3.5.3 Análise da Calibração.....	35
4 METODOLOGIA.....	37
4.1 Metodologia de Simulação	37
4.1.1 Dados de Entrada.....	37
4.1.1.1 Área Experimental – E24.....	37
4.1.2 Condições de contorno	40
4.1.3 Calibração e Verificação	42
4.1.3.1 Pluma do etanol e benzeno na área experimental E24.....	42
4.1.4 Análise de Sensibilidade e Incertezas.....	43
4.1.5 Predição	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
5.1 Calibração do Modelo de Fluxo – Área E24.....	47
5.1.1 Cargas Hidráulicas.....	47
5.2 Calibração do Modelo de Transporte.....	51
5.2.1 Calibração do Etanol	51
5.2.1.1 Ajuste do Coeficiente de Biodegradação - Etanol	53
5.2.2 Calibração do Benzeno.....	54
5.2.2.1 Ajuste do Coeficiente de Biodegradação - Benzeno.....	56
5.3 Previsão do Comprimento das Plumagens de Etanol e Benzeno.....	57
6 CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÃO.....	73
7 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Formação da pluma de contaminação.	28
Figura 2. Localização da área experimental do E24.....	38
Figura 3. Poços de monitoramento da área experimental do E24.	39
Figura 4. Localização dos poços piezométricos.	41
Figura 5. Mapa potenciométrico.....	48
Figura 6. Mapa da velocidade (direção e sentido) do fluxo subterrâneo.	49
Figura 7. Análise gráfica da calibração do fluxo subterrâneo.	50
Figura 8. Pluma do etanol aos 16 meses após o derramamento.	52
Figura 9. Gráfico concentração de etanol pela distância (inspetor de polilinha).	53
Figura 10. Coeficiente de biodegradação - Etanol.....	54
Figura 11. Pluma do benzeno aos 32 meses após o derramamento. ..	55
Figura 12. Gráfico concentração de benzeno pela distância (inspetor de polilinha).	56
Figura 13. Coeficiente de biodegradação - Benzeno.	57
Figura 14. Ábaco do comprimento da pluma do benzeno foc 0,01%. 62	
Figura 15. Ábaco do comprimento da pluma do benzeno foc 0,1%. . 63	
Figura 16. Ábaco do comprimento da pluma do benzeno foc 1%. 64	
Figura 17. Ábaco do comprimento da pluma do benzeno foc 10%... 65	
Figura 18. Ábaco do comprimento da pluma do etanol foc 0,01%.... 66	
Figura 19. Ábaco do comprimento da pluma do etanol foc 0,1%..... 67	
Figura 20. Ábaco do comprimento da pluma do etanol foc 1%..... 68	
Figura 21. Ábaco do comprimento da pluma do etanol foc 10%..... 69	
Figura 22. Relação foc x benzeno.....	71
Figura 23. Relação foc x etanol.	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados de entrada do modelo.	39
Tabela 2. Parâmetros utilizados nas simulações de previsão.	44
Tabela 3. Cenários Elaborados.....	44
Tabela 4. Análise residual da calibração do fluxo subterrâneo.....	50
Tabela 5. Ordem de apresentação dos ábacos.....	58
Tabela 6. Comprimento da pluma do benzeno.....	59
Tabela 7. Comprimento da pluma do etanol.	60
Tabela 8. Percentual de aumento da pluma do benzeno – foc 0,01% . 70	
Tabela 9. Percentual de aumento da pluma do benzeno – foc 10% 70	

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM – Sociedade Americana de Testes e Materiais (sigla do inglês American Society for Testing and Materials)

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

foc – Fração de carbono orgânico

LNAPL – Líquido de fase não aquosa menos denso que a água

REMA – Núcleo Ressacada de Pesquisas em Meio Ambiente

SCBR – Solução Corretiva Baseada no Risco

UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

1 INTRODUÇÃO E CONTEXTUALIZAÇÃO

A questão da contaminação do solo e das águas subterrâneas tem sido objeto de grande preocupação nas últimas décadas, principalmente nos países industrializados e em desenvolvimento. Desde 2002 a CETESB realiza o registro de áreas contaminadas, sendo que, inicialmente, foram listadas 255 áreas contaminadas, e no último levantamento, em dezembro de 2015, foram apontadas 5376 áreas contaminadas cadastradas (CETESB, 2015). Dentre as formas de contaminação do solo podem-se citar as descargas de substâncias (por exemplo, tanques sépticos e fossas negras), infiltração de pesticidas e fertilizantes e problemas de operação de indústrias.

Um dos maiores problemas ambientais causados pelas operações da indústria petrolífera são os derramamentos de petróleo e seus derivados. A indústria do petróleo incluiu os processos globais de exploração, extração, refino, transporte e comercialização de produtos, sendo os produtos de maior volume desta indústria o óleo combustível e a gasolina. As atividades ligadas a essas indústrias são responsáveis pela liberação de compostos tóxicos ao meio ambiente.

Uma das principais preocupações em um derramamento de gasolina é a contaminação de aquíferos que sejam usados como fonte de abastecimento de água para consumo humano. Estes acidentes podem causar grandes impactos ambientais, tanto pela magnitude como pela dificuldade de recuperação dos ecossistemas, contaminando o solo, as águas subterrâneas, os corpos hídricos superficiais e o ar atmosférico.

Após o episódio do acidente, a partir do momento em que ocorre a dissolução dos hidrocarbonetos do petróleo será formada a pluma de contaminantes – delimitação dos contaminantes dissolvidos na zona saturada. Nestes acidentes, os principais compostos investigados são os hidrocarbonetos monoaromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno – BTEX). Esses compostos possuem maior mobilidade e toxicidade no meio ambiente, além de serem reconhecidos como cancerígenos aos seres humanos. A Resolução CONAMA nº 420/2009 estabelece os limites de concentração de substâncias químicas com o objetivo de assegurar a qualidade e manutenção da funcionalidade do solo e a proteção das águas superficiais e subterrâneas (BRASIL, 2009).

Os problemas decorrentes de uma área contaminada exigem que uma série de medidas e ações que visem sua recuperação sejam aplicadas. O gerenciamento de áreas contaminadas visa minimizar os riscos a que estão sujeitos a população e o meio ambiente, por meio de um conjunto de medidas e ferramentas que assegurem o conhecimento das características

das áreas e dos impactos por elas causados, proporcionando os instrumentos necessários à tomada de decisão quanto às formas de intervenção mais adequada (CETESB, 2001).

A gasolina comercial brasileira é bastante diferenciada da gasolina de outros países por causa da mistura com etanol, cerca de 20 a 27%. Por isso, as interações entre o etanol e os compostos BTEX podem causar um comportamento diferente no deslocamento da pluma do que aquele observado em países que utilizam gasolina pura. A concentração de etanol deverá ser maior que a de compostos BTEX em águas subterrâneas contaminadas por gasolina brasileira porque o etanol é completamente solúvel em água. Deste modo, o etanol apresentará maior mobilidade na água subterrânea. Em altas concentrações poderá diminuir o retardo no deslocamento dos compostos BTEX e ainda ser preferencialmente biodegradado e consumir todo o oxigênio necessário para a degradação dos hidrocarbonetos aromáticos (CORSEUIL & MARINS, 1998). Portanto, dado os problemas causados pela presença do etanol na gasolina, há grande necessidade de se conhecer como o avanço da pluma pode ser influenciado. Neste sentido, a modelagem matemática é uma ferramenta fundamental neste processo.

Existem diversos modelos matemáticos que são aplicados às águas subterrâneas. Porém, praticamente todos não consideram o efeito do etanol presente na gasolina. O modelo matemático SCBR (Solução Corretiva Baseada no Risco) é um modelo bidimensional, numérico, que simula cenários de contaminação de aquíferos não confinados. O modelo é resultado da parceria entre a Petrobras e a Universidade Federal de Santa Catarina através do Núcleo Ressacada de Pesquisa em Meio Ambiente. Em casos de derramamentos de gasolina brasileira, o SCBR considera a interferência do etanol nos processos de solubilização e biodegradação. Contudo, devido à complexidade dos modelos, o uso de ábacos poderia auxiliar no entendimento do problema e na tomada de decisão no gerenciamento de áreas contaminadas.

O presente trabalho apresentará um estudo sobre o comprimento das plumas de etanol e benzeno. Através do modelo matemático SCBR será previsto a extensão das plumas de etanol e benzeno e a partir destes resultados serão elaborados ábacos em função dos parâmetros hidrogeológicos utilizados. Os ábacos reunirão uma gama de possibilidades de cenários, sintetizando, desta forma, os resultados das simulações em informação de fácil leitura. As previsões dos comprimentos das plumas serão feitas a partir da simulação de uma área experimental. Desta forma, o usuário poderá ter uma ideia do avanço das plumas sem a simulação matemática, e um tempo muito menor. Os parâmetros: velocidade do fluxo

subterrâneo, fração volumétrica de etanol e fração de carbono orgânico no solo serão utilizados para construção dos gráficos. Deste modo, deseja-se construir uma ferramenta de aplicabilidade às futuras pesquisas e à tomada de decisão no gerenciamento de áreas contaminadas, de modo a prever a extensão das plumas de contaminantes.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Aplicar o modelo matemático SCBR para prever o comprimento de plumas de etanol e benzeno em águas subterrâneas, e elaborar ábacos para auxiliar a tomada de decisão em ações de gerenciamento de áreas contaminadas em função das variações em cenários de contaminação, tendo como base o experimento de campo E24 da Fazenda Ressaca – UFSC.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Simular no modelo matemático SCBR diversos cenários de contaminação a partir da área experimental E24 da Fazenda Ressacada (UFSC) – plumas de etanol e benzeno;
- Elaborar ábacos que relacionem o comprimento das plumas de etanol aos 16 meses e de benzeno aos 32 meses com variações hidrogeológicas a partir dos resultados obtidos nas simulações.

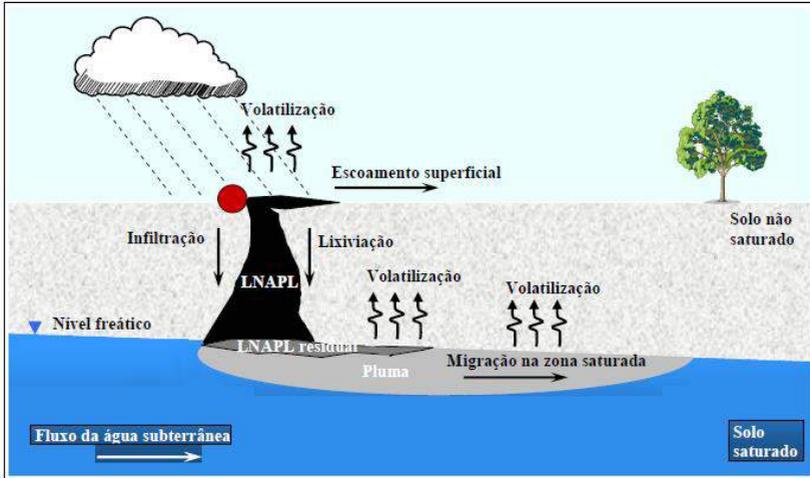
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 FORMAÇÃO DA PLUMA DE CONTAMINANTES

Durante uma contaminação proveniente de derramamento de gasolina no solo, a maior parte do combustível escoou ou se acumula na superfície do terreno, uma fração menor é evaporado e o restante se infiltra através do solo podendo alcançar as águas subterrâneas. A gasolina apresenta compostos imiscíveis de densidade relativa menor que a água, por isso, estes compostos tenderão a flutuar no topo do lençol freático, e devido à baixa solubilidade, permanecerão como uma fase denominada LNAPL (líquido leve de fase não aquosa) – também chamada de fase livre (MERCER e COHEN, 1990). A partir da superfície do solo o LNAPL migra pela zona não saturada, entre os poros e fraturas. Na zona não saturada do solo o movimento do LNAPL é controlado pela densidade e viscosidade do contaminante que se move verticalmente em direção ao lençol freático através da gravidade (NEWELL et al., 1995).

Quando o vazamento de contaminantes acontece em profundidade ou em volume suficiente para atingir a zona saturada, a fase livre se espalhará lateralmente na região da franja capilar. Os hidrocarbonetos monoaromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos – BTEX) são contaminantes que atingirão o lençol freático e, sendo assim, o fluxo de água subterrânea, que passa pela região da fase livre, dissolverá os componentes solúveis presentes, formando uma pluma de contaminantes a jusante da área da fonte, (BEDIENT et al., 1994). A Figura 1 ilustra a formação da pluma de contaminação na zona saturada. Após a contaminação do lençol freático, a pluma irá se deslocar conforme o fluxo subterrâneo.

Figura 1. Formação da pluma de contaminação.



Fonte: Adaptado de SCHNEIDER (2005)

3.2 INFLUÊNCIA DO ETANOL

A gasolina comercial brasileira apresenta etanol na sua mistura, o que a diferencia da gasolina de outros países. No Brasil, a partir de 2015, a gasolina comum deve obrigatoriamente conter 27% de etanol (CIMA, 2015). Nos Estados Unidos, a mistura E10 (10% de etanol e 90% de gasolina) é a mais utilizada no abastecimento da frota, sendo que em 2011 foi autorizado o uso da mistura E15 (10,5 a 15% de etanol) para veículos fabricados a partir de 2001 (USDE, 2013). Ainda neste país, a utilização do E85 é indicada apenas para veículos bicombustíveis (flex), não podendo ser utilizado em toda frota e, mesmo com esta restrição, é uma das misturas mais utilizadas nos Estados Unidos (YACOBUCCI, 2007), juntamente com o E10 e mais recentemente o E15. O etanol também é adicionado à gasolina em outros países, porém em menores teores: 5% de etanol (Colômbia, Índia e Etiópia), 7% (Costa Rica, Panamá), 8% (Peru) e 10% (Jamaica, China, Angola e Moçambique) – LANE, 2014. Deste modo, as interações entre este aditivo e os compostos constituintes dos combustíveis podem apresentar um comportamento diferente. O etanol é um composto extremamente solúvel, móvel, com uma cadeia curta de hidrocarbonetos, que não se volatiliza rapidamente em água, nem é absorvido pelos solos ou outros materiais (AMERICAN METHANOL INSTITUTE, 1998). Por causa da sua infinita solubilidade em água, a sua con-

concentração deverá ser maior que a dos compostos BTEX em águas subterrâneas (CORSEUIL & MARINS, 1998). Em função de suas características físico-químicas, principalmente por ser um composto hidrofílico, o etanol poderá interferir na solubilidade dos compostos orgânicos em sistemas subsuperficiais, através do efeito cossolvência (CORSEUIL & FERNANDES, 1999).

3.2.1 Efeito cossolvência

Quando se apresenta em fase aquosa, o etanol, composto cossolvente, reduz a sua polaridade, causando a redução do coeficiente de atividade e permitindo, assim, aumentar a concentração aquosa dos compostos orgânicos hidrofóbicos no aquífero (GROVES, 1988). O maior interesse nesse efeito é atribuído aos hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX), especialmente ao benzeno, que é um composto carcinogênico e de maior mobilidade na água. Corseuil e Fernandes (1999) avaliaram o efeito da solubilidade dos compostos BTX (benzeno, tolueno e xilenos) na água em equilíbrio com a gasolina comercial brasileira que continha 22% de etanol. Os resultados desse experimento mostraram um aumento na concentração aquosa dos BTX com o aumento da fração de cossolvente. Foi observado que a solubilidade do benzeno, tolueno e xilenos aumentaram em 67%, 89% e 90%, respectivamente. O efeito cossolvência foi maior para o composto mais hidrofóbico, o xileno, seguido pelo tolueno e pelo benzeno. Tais resultados indicam que um percentual alto de etanol pode aumentar potencialmente a solubilidade dos solutos BTEX no aquífero, quando ocorrer um derramamento de gasolina em tanques de depósitos subterrâneos.

3.2.2 Incremento na Cinética de Biodegradação

Os estudos do impacto do etanol nos compostos BTEX da gasolina mostram que o etanol é biodegradado preferencialmente, antes dos compostos BTEX, sob condições aeróbias e anaeróbias (CORSEUIL et al., 1998). Os principais problemas da presença do etanol em áreas impactadas são o aumento das concentrações aquosas de hidrocarbonetos do petróleo, resultando no aumento do comprimento das plumas de contaminação, pois a biodegradação dos hidrocarbonetos monoaromáticos é inibida enquanto o etanol estiver presente na fonte de contaminação (SCHNEIDER, 2005).

Segundo Schneider (2005), a presença de etanol na fonte de contaminação propicia um grande crescimento de biomassa que, após a completa exaustão do etanol, resulta num posterior aumento da cinética de intemperização dos hidrocarbonetos de petróleo na fonte. WIEDEMEIER et al. (1999) estima que após a ocorrência da biodegradação de etanol, a cinética de degradação dos hidrocarbonetos provavelmente pode resultar em um aumento de 3 a 5 vezes. Entretanto, Schneider (2005), conclui que em função da concentração de biomassa remanescente na fonte, o incremento na cinética de dissolução pode ser de 18, 57, 50 e 175 vezes para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, respectivamente.

3.3 EXTENSÃO DAS PLUMAS DE CONTAMINAÇÃO

Conhecendo o processo e os fatores que influenciam o transporte da massa e contaminante em águas subterrâneas, pode-se determinar e prever a extensão máxima da pluma de contaminação e as características geométricas da distribuição de concentração (WIEDEMEIER & CHAPPELLE, 1998). Os processos químicos e biológicos têm a tendência de atenuar o espalhamento dos contaminantes e reduzir o tamanho da área contaminada (DOMENICO & SCHWARTZ, 1997).

Segundo Firta (2001) a redução da condutividade hidráulica reduz a extensão da pluma pela diminuição da velocidade da água subterrânea, e também, com a adição de mais camadas no caminho do escoamento, há uma modificação na configuração da pluma, devido a mudança na magnitude e direção da água subterrânea. Dependendo das condições do processo de dispersão e advecção, a forma da pluma de contaminação sofre importantes modificações. DOMENICO e SCHWARTZ (1997) observaram que com o aumento da magnitude dos coeficientes de dispersividade transversal e longitudinal, a dimensão da pluma aumenta consideravelmente. Outro fator que influencia a forma e o comprimento da pluma é representado pelas reações cinéticas de primeira ordem (biodegradação). Firta (2001) conclui que quanto mais rapidamente as reações removem os contaminantes, menor será a pluma para um dado período.

3.4 MODELAGEM MATEMÁTICA NO GERENCIAMENTO DE ÁREAS CONTAMINADAS

Um modelo de águas subterrâneas é uma representação simplificada de um sistema de águas subterrâneas. Os modelos de águas subterrâneas podem ser classificados como físico ou matemático. Um modelo físico (por exemplo, um tanque de areia) replica processos físicos, geralmente

numa escala menor do que o encontrado em campo. Um modelo matemático descreve os processos físicos e limites de um sistema de águas subterrâneas utilizando uma ou mais equações que governam (BARNETT et al., 2012). Os modelos matemáticos são classificados em analíticos e numéricos, um modelo analítico faz hipóteses simplificadoras (por exemplo, as propriedades do aquífero são consideradas constantes ao longo do tempo e do espaço) para permitir a solução de um determinado problema, enquanto o modelo numérico divide o espaço e/ou tempo em pedaços discretos. Portanto, os modelos numéricos possuem a vantagem de caracterizar o aquífero com muito mais detalhe e precisão, pois as equações que governam e as condições de contorno (geometria do aquífero, propriedades hidrogeológicas, taxas de bombeamento ou as fontes de poluição) podem ser especificadas variando ao longo do espaço e do tempo (BARNETT et al., 2012). Isso permite que cenários mais complexos, e potencialmente mais realistas, sejam melhores representados do que poderia ser alcançado com um modelo de análise.

Qualquer modelo representa uma aproximação de uma situação real. Os modelos são aproximações conceituais que descrevem um sistema utilizando equações matemáticas (MANDLE, 2002). Quanto mais próximo da realidade do sistema que está sendo modelado forem as equações matemáticas, maior será a aplicabilidade deste modelo (BARNETT et al., 2012).

Os modelos matemáticos para águas subterrâneas são comumente utilizados no campo da hidrogeologia. Estes modelos tornaram-se uma ferramenta fundamental para o planejamento e a tomada de decisão nos processos de gerenciamento ambiental (ASTM, 2002). Os modelos de fluxo são normalmente utilizados para determinar a velocidade e a direção do movimento da água subterrânea, e os modelos de transporte e transformação são desenvolvidos para se fazer uma previsão da concentração de um produto químico tanto na zona saturada quanto na zona não saturada.

3.5 MODELO MATEMÁTICO SOLUÇÃO CORRETIVA BASEADA NO RISCO

O SCBR é um modelo matemático bidimensional desenvolvido através de um projeto de pesquisa entre a Universidade Federal de Santa Catarina e a PETROBRAS. O SCBR simula o transporte e a transformação de compostos químicos dissolvidos nas águas subterrâneas, além de possibilitar a avaliação do risco em áreas contaminadas ou passíveis de contaminação (CORSEUIL et al., 2006). Os principais cenários que abrangem o uso do SCBR são as contaminações subterrâneas em aquíferos não-

confinados, como nos casos de rompimento de dutos, vazamento de tanques de armazenamento de petróleo, derivados, contaminação por aterros industriais e outros cenários que envolvam a liberação de compostos tóxicos orgânicos ou inorgânicos para as águas subterrâneas. Como resultados, o modelo apresenta o mapa vetorial do fluxo da água subterrânea (campo de velocidades), leituras pontuais de velocidade da água subterrânea, carga hidráulica, variação da concentração em função do tempo, variação do volume da (s) fonte (s) de contaminantes e a visualização bidimensional da evolução da pluma no tempo e espaço (UFSC, 2015).

3.5.1 Formulação Matemática do SCBR

A formulação matemática do SCBR foi desenvolvida com base no modelo conceitual que representa um cenário comumente encontrado em centros urbanos, que é a contaminação das águas subterrâneas de unidades aquíferas não confinadas. Neste modelo conceitual, os mecanismos primários de liberação de contaminantes para as águas subterrâneas são vazamentos ou derramamentos decorrentes de falhas ou acidentes em sistemas de armazenamento e distribuição de produtos químicos (ex.: combustíveis, tintas, solventes, etc), a disposição inadequada de resíduos tóxicos, atividades agrícolas, sistemas de tratamento de esgotos individuais e etc. O SCBR acomoda a equação de Boussinesq (Equação 1) para aquíferos não confinados (FETTER, 1994), que é a equação do movimento da água subterrânea, acrescidas das equações de transporte e transformação do soluto dissolvido.

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial h}{\partial y} \right) + (|q_z|_0 + I) + R = S_y \frac{\partial h}{\partial t} \quad (1)$$

Onde:

K_x e K_y = componentes principais do tensor condutividade hidráulica, ao longo dos eixos de coordenadas x e y , respectivamente, [$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$]; $|q_z|_0$ = 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, [$\text{m} \cdot \text{ano}^{-1}$]; I = infiltração de água (recarga) através da superfície superior da zona saturada do meio, representando o volume de água introduzido no freático por unidade de área do meio, por unidade de tempo, [$\text{mm} \cdot \text{ano}^{-1}$]; S_y = coeficiente de armazenamento do meio não saturado, [adimensional]; R = fonte ou sumidouro de água, representando o volume de água introduzido (ou retirado) por unidade de área do meio e por unidade de tempo, em [$\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ano}^{-1}$].

$^2.\text{ano}^{-1}$]. O valor de R é positivo, se for uma fonte, e negativo se for um sumidouro.

No SCBR é assumido que os poluentes dissolvidos na água subterrânea têm o seu comportamento influenciado por mecanismos de transporte e transformação. Estes mecanismos, dentre os quais se destacam a advecção, a dispersão, a sorção e a biodegradação, são responsáveis pela variação espacial e temporal da concentração dos contaminantes dissolvidos. Todos estes mecanismos são simulados no SCBR por meio da solução da Equação 2 (CORSEUIL et al., 2006).

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho C) = \frac{1}{R} \left[\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho C V_i) - \lambda \rho C \right] + \frac{W \rho C}{n \Delta x \Delta y \Delta z} \quad (2)$$

Onde:

ρ = densidade do aquífero [kg.m^{-3}]; C = concentração do contaminante [mg.L^{-1}], t tempo [ano], R = o coeficiente de retardo [adimensional]; D_{ij} = tensor dispersão hidrodinâmica [$\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$]; λ é o coeficiente de biodegradação [ano^{-1}]; V é a velocidade da água subterrânea [m.ano^{-1}]; W é o fluxo volumétrico [$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$]; n = a porosidade efetiva, x,y,z são os eixos coordenados. A biodegradação dos contaminantes é simulado segundo uma cinética de primeira ordem.

Portanto, os contaminantes serão então transportados segundo o fluxo da água subterrânea, de acordo com a equação de Boussinesq. Sendo que, a partir do momento que o contaminante chega ao aquífero, seja através da lixiviação a partir da zona não saturada ou de uma fonte diretamente em contato com a água subterrânea, os produtos químicos serão transportados para a água subterrânea de acordo com a lei de Raoult (Equação 3).

$$C_w = X x S \quad (3)$$

Em que X é a fração molar do composto na mistura de hidrocarbonetos e S é a solubilidade do composto puro em água.

A interferência do etanol em cenários de derramamentos de hidrocarbonetos de petróleo e etanol (ex.: gasolina comercial brasileira) é simulada no SCBR considerando a preferencial biodegradação do etanol o efeito cosolvência. A preferencial degradação do etanol resulta na inibição da biodegradação dos hidrocarbonetos do petróleo. O SCBR simula

este fenômeno atribuindo valor nulo ao coeficiente de biodegradação (λ) dos hidrocarbonetos do petróleo enquanto a cocentração de inibição prescrita for menor que a concentração de etanol simulada. O efeito cossolvente é simulado no SCBR através de um modelo log-linear no qual a concentração dos compostos hidrofóbicos aumenta log-linearmente com o aumento da fração volumétrica de etanol disponível no aquífero (Equação 4).

$$\log S_m = \log S_w \times \sigma f \quad (4)$$

Onde:

S_m = solubilidade do soluto na mistura cossolvente-água; S_w = solubilidade do composto orgânico hidrofóbico na água pura; f = fração em volume do cossolvente; σ = medida da capacidade relativa do cossolvente em solubilizar os compostos orgânicos hidrofóbicos (energia de cossolvente).

$$\sigma = a \log k_{ow} + b \quad (5)$$

Onde:

a e b são constantes empíricas que dependem da classe do composto aromático; K_{ow} é o coeficiente de partição octanol-água.

Para a solução das equações de fluxo e transporte o SCBR emprega o método numérico conhecido como Volumes Finitos. A opção pela solução numérica das equações, ao invés da analítica, traz maior robustez ao modelo, permitindo sua aplicação em diferentes circunstâncias, incorporando na simulação a heterogeneidade do aquífero, múltiplas fontes de contaminação, bombeamentos, barreiras, rios e lagos (UFSC, 2015). O Método de Volumes Finitos (MVF) tem como principal característica o emprego de volumes de controle na discretização do domínio. A principal vantagem do MVF é realização de um balanço de conservação da propriedade que está sendo simulada em cada volume elementar da malha, eliminando inconsistências de perda ou ganho de propriedades (massa, quantidade de movimento, etc) no interior do domínio de cálculo, satisfazendo a conservação das propriedades. (CORSEUIL et al., 2006).

3.5.2 Condições de Contorno

O modelo matemático SCBR utiliza as condições de contorno de primeiro e segundo tipo a partir dos dados de entrada. Para condição de primeiro tipo (Dirichlet), 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 (UFSC, 2015). A condição de segundo tipo (Neumann) é obtido através da resolução da equação de Bousinesq (Equação 1), em que o fluxo é determinado a partir dos valores de carga hidráulica imediatamente externos à borda – a partir da condição de primeiro tipo (UFSC, 2015).

3.5.3 Análise da Calibração

O modelo matemático SCBR possui como ferramentas de auxílio na calibração do modelo uma análise gráfica e uma análise residual dos valores simulados e medidos de carga hidráulica (UFSC, 2015). A análise gráfica realiza um gráfico comparativo entre valores simulados (eixo y) e valores medidos (eixo x), com uma reta comparativa de 45° (que representa os valores simulados iguais aos valores medidos, ou seja, o valor do resíduo é zero). Quanto mais próximo os pontos estiverem da reta, menor será o resíduo entre valores simulados e medidos. A análise residual é a diferença entre os respectivos valores (Equação 6).

$$r_i = h_i - H_i \quad (6)$$

Em que r_i representa o resíduo, h_i o valor de carga hidráulica simulada e H_i o valor de carga hidráulica medida no ponto i . Para análise dos valores, o SCBR calcula a média residual, R , (Equação 7) e seu desvio padrão, s , (Equação 8).

$$R = \frac{\sum r_i}{n} \quad (7)$$

Onde R representa a média dos resíduos, r_i o resíduo para cada ponto i e n o número total de pontos utilizados.

$$s = \left[\frac{\sum (r_i - R)^2}{n - 1} \right]^{1/2} \quad (8)$$

Em que s representa o desvio padrão dos resíduos, r_i o resíduo no ponto i , R a média dos resíduos e n o número total de pontos utilizados. A calibração será considerada adequada quando o quociente (Equação 9) entre o desvio padrão residual e a amplitude não ultrapassar 15% (ANDERSON & WOSSNER, 1992).

$$\text{Quociente} = \frac{s}{\text{Amplitude}} \quad (9)$$

4 METODOLOGIA

4.1 METODOLOGIA DE SIMULAÇÃO

O modelo matemático SCBR, na versão 3.2, foi utilizado na simulação das plumas de etanol e benzeno em função das seguintes condições:

- Volume de combustível na fonte;
- Velocidade de migração da água subterrânea;
- Coeficiente de decaimento de primeira ordem.

O modelo SCBR foi selecionado para este estudo por ser um dos únicos modelos que computam a interferência do etanol sobre os hidrocarbonetos do petróleo em águas subterrâneas (CORSEUIL et al., 2006). O processo de simulação foi realizado seguindo a metodologia proposta de EPA (2007), onde é descrito que, em forma geral, as etapas contempladas no processo de simulação que envolvem a seleção dos parâmetros de entrada, as condições de contorno, a calibração, a verificação, a análise de sensibilidade e a predição.

4.1.1 Dados de Entrada

Os dados de entrada do modelo e as informações necessárias para a simulação da área experimental deste trabalho foram obtidos nas publicações que se tem disponível da área experimental, e estão descritas no item a seguir.

4.1.1.1 Área Experimental – E24

A área experimental onde foi realizado o experimento de liberação controlada de gasolina com etanol em dezembro de 1998 está localizada no sul da cidade de Florianópolis (SC), na Fazenda Experimental da Res-sacada – UFSC (Latitude: 27°30'S, Longitude: 48°30'O) (Figura 2). O clima na região é mesotérmico úmido, com precipitação média de 1600 mm.ano⁻¹ e temperatura média da água subterrânea de 22°C. A geologia regional é caracterizada por areia fina cinza de granulometria uniforme com menos de 5% de silte e argila, a densidade do solo é igual a 1700 kg.m⁻³, e o solo apresenta um teor de carbono orgânico igual a 0,06% (CORSEUIL et al., 2011). A dispersividade longitudinal e o gradiente hidráulico do local são iguais a, respectivamente 1,0 m e 0,018 m.m⁻¹

(SCHNEIDER, 2005). Segundo Fernandes (2002), a condutividade hidráulica e a velocidade média da água subterrânea do local são iguais a, respectivamente, $1,1 \times 10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$ e $3,12 \text{ m.ano}^{-1}$.

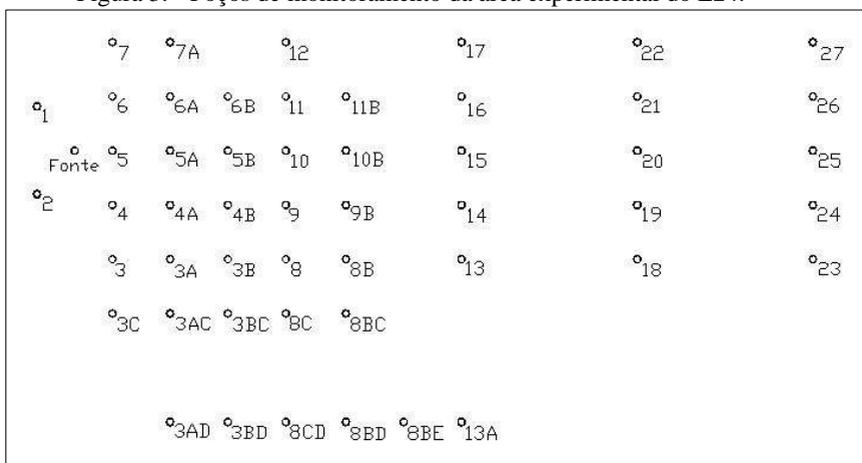
Figura 2. Localização da área experimental do E24



Fonte: Adaptado de CORSEUIL et al. (2011).

Em dezembro de 1998 foi realizada uma liberação controlada de 100 litros de gasolina brasileira (contendo 24% de etanol e 0,534% de benzeno v/v) em uma área escavada de 1,5 m x 1,0 m x 1,0 (largura x comprimento x profundidade de mistura) que expôs a superfície freática. O monitoramento da área experimental foi realizado a partir de 51 poços subterrâneos multiníveis com profundidades de 1,0; 2,0; 2,5; 3,5 e 4,5 m abaixo do nível do solo. A Figura 3 mostra a distribuição dos poços de monitoramento na área experimental. Além dos poços, a área foi coberta por lona plástica e brita. Detalhes sobre o experimento podem ser encontrados em Fernandes (2002).

Figura 3. Poços de monitoramento da área experimental do E24.



Fonte: Adaptado de MULLER (2013).

Como exposto anteriormente, os valores específicos do local foram compilados de publicações passadas (CORSEUIL et al., 2011; FERNANDES, 2002; NUNES, 2006; SCHNEIDER, 2005). Os demais valores para os dados de benzeno, etanol e gasolina brasileira são encontrados no banco de dados do SCBR. Os coeficientes de biodegradação foram determinados como parâmetros de calibração para as plumas neste estudo. Os dados de entrada encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Dados de entrada do modelo.

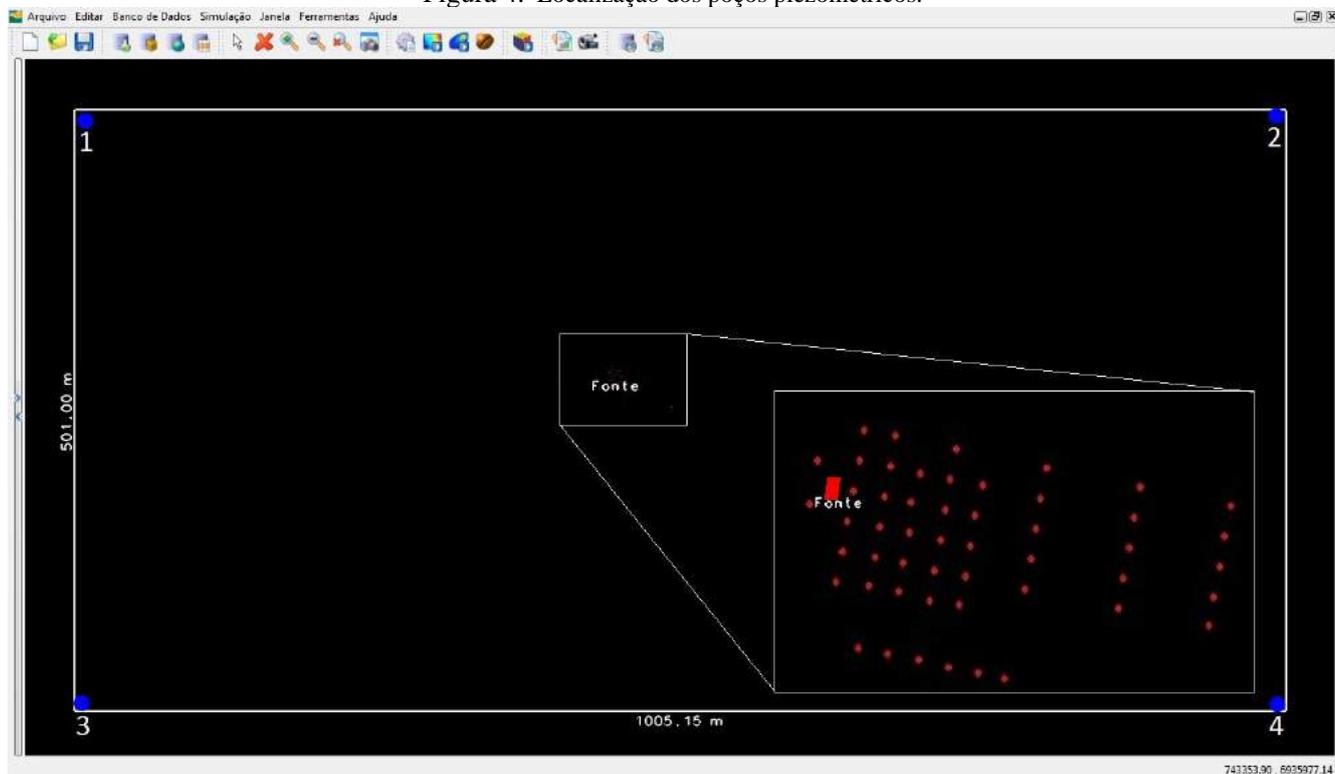
Parâmetro	Valor
Solo	
Densidade do aquífero	1700 kg.m ⁻³
Dispersividade longitudinal	1,0 m
Condutividade hidráulica	1,1.10 ⁻⁴ cm.s ⁻¹
Porosidade Efetiva	0,20
Fração de carbono orgânico	0,06%
Benzeno	
Coefficiente de decaimento 1º ordem	0,05 ano ⁻¹
Massa específica	0,8765 g.cm ⁻³
Peso molecular	78,11 g.mol ⁻¹
Solubilidade em água	1790 mg.L ⁻¹
Log Kow	1,99
Koc	145,8 L.kg ⁻¹

Constante da Lei de Henry	0,23
Constante de difusão na água	$1,03 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Constante de difusão no ar	$0,09 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Coefficiente da saturação de vapor	$406085,53 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$
Pressão de Vapor	95 mmHg
Etanol	
Coefficiente de decaimento 1º ordem	$6,90 \text{ ano}^{-1}$
Massa específica	$0,789 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Peso molecular	$46,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Solubilidade em água	$295905,35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
Log Kow	-0,002
Koc	$1,19 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$
Constante da Lei de Henry	0,000277
Constante de difusão na água	$1,22 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Constante de difusão no ar	$0,115 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Coefficiente da saturação de vapor	$82124,05 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$
Pressão de Vapor	32,57 mmHg
Gasolina Brasileira	
Volume	100 L
Massa específica	$0,750 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Peso Molecular	$100,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

4.1.2 Condições de contorno

Ajustou-se o domínio de simulação de maneira que fosse adequado às condições de contorno da melhor forma possível, ou seja, os poços de análise, com as informações de carga hidráulica, inseridos nos limites do domínio (Condição do Tipo 1 ou Dirichlet). O ajuste do domínio de simulação tem a finalidade de avaliar onde haveria uma calibração mais precisa para o fluxo subterrâneo. Desta forma, o posicionamento do domínio de simulação foi ajustado para que estivesse de acordo com o modelo matemático SCBR. Para garantir a qualidade das simulações de previsão das plumas de etanol e benzeno, foi necessário um domínio de simulação de dimensões 1005,15 m x 501,00 m. A Figura 4 apresenta a localização dos poços de análise (piezômetros).

Figura 4. Localização dos poços piezométricos.



4.1.3 Calibração e Verificação

A calibração consiste em mudar os valores dos parâmetros de entrada em uma tentativa de simular as condições observadas em campo (EPA, 2007), o que por sua vez sejam devidamente caracterizadas. A calibração do modelo de fluxo e de transporte e transformação da área experimental E24 foi realizada inserindo-se os valores conhecidos das características hidrogeológicas. Para o modelo de fluxo foi realizada a inserção de pontos de análise no modelo matemático SCBR, e ajustando seus valores de carga hidráulica até que a direção e velocidade do fluxo e o gradiente hidráulico fossem iguais aos valores tidos como referência para a área. Por sua vez, a calibração do modelo de transporte e transformação da área experimental E24 foi realizada com o ajuste do coeficiente de biodegradação de 1ª ordem do etanol e benzeno. Os ajustes foram realizados até que os comprimentos das plumas do etanol e do benzeno fossem iguais aos comprimentos medidos em campo. A medição do comprimento da pluma foi feita com o auxílio da ferramenta ‘Inspetor de Polilinha’, que permite, através da criação de um gráfico, medir o comprimento da pluma. A partir dos mapas das plumas de contaminantes obtidos com o modelo, verificou-se a coerência dos resultados.

4.1.3.1 Pluma do etanol e benzeno na área experimental E24

Segundo Nunes (2006) verificou-se na área experimental, para o nível de profundidade 2,0 m e nível de corte 50 mg.L⁻¹, que entre 14 dias até 16 meses após o derramamento, as concentrações máximas do etanol aumentaram ao longo do tempo e a partir do 16º mês diminuíram sucessivamente esgotando-se praticamente aos 32 meses. Verificou-se a partir da observação dos valores de concentração do etanol que a extensão máxima da pluma foi de aproximadamente 11 metros da fonte de contaminação aos 16 meses (NUNES, 2006).

A degradação dos compostos BTEX começou após a exaustão do etanol na área experimental (SCHNEIDER, 2005). Nunes (2006) afirma que entre 14 dias até 32 meses após o derramamento, para o nível de profundidade 2,0 m, os valores máximos observados para os compostos BTEX aumentaram ao longo do tempo e a partir do 32º mês foi quando começou a ser observado a sua diminuição. A extensão máxima da pluma do benzeno foi observada aos 32 meses, a 28 m da fonte, e a partir dos 37 meses observou-se uma redução da pluma de 28 m para 22 m.

4.1.4 Análise de Sensibilidade e Incertezas

A análise de sensibilidade é o processo de variação dos dados de entradas ao longo de um intervalo razoável observando a mudança relativa na resposta do modelo (EPA, 2007). A análise de sensibilidade pode ser definida como o estudo de como as variações dos resultados dos modelos matemáticos podem ser relacionadas aos diferentes fatores que modificam o resultado. Dado que os dados de entrada e as informações necessárias para a simulação da área experimental foram coletadas das pesquisas mencionadas, dispensou-se a necessidade de analisar a sensibilidade do modelo calibrado aos parâmetros hidrogeológicos. Porém, as incertezas nos resultados permanecerão, pois, muitas vezes as incertezas estão associadas aos dados medidos utilizados na calibração, porque não se tem certeza de quão representativos e significativos são (ASTM, 2008).

4.1.5 Predição

Depois de completar a calibração do fluxo e transporte, a análise de sensibilidade e verificação, o modelo pode ser usado para prever cenários futuros (EPA, 2007). A partir da variação de alguns parâmetros dos dados de entrada, abaixo mencionadas, utilizou-se o modelo matemático SCBR para fazer a previsão do comprimento das plumas de contaminantes de forma a considerar outras condições hidrogeológicas. Foi definido o tempo de 16 meses para leitura do comprimento da pluma do etanol, e 32 meses, para a pluma do benzeno. Estes valores foram adotados de acordo com o tempo em que ocorreram os comprimentos máximos das plumas observados em campo. Optou-se por medir as plumas para estes tempos para que todos os cenários fossem padronizados na sua leitura. Para a previsão da extensão das plumas, foram adotados parâmetros hidrogeológicos relacionados ao fluxo de água subterrânea, à biodegradação dos compostos, ao retardo da pluma e à fração volumétrica de etanol no combustível.

Segundo Firta (2001), os comprimentos das plumas dos compostos aumentam com o aumento da velocidade e maior será o alongamento da pluma sob influência do etanol. Desta forma, decidiu-se variar tanto a velocidade do fluxo subterrâneo, de 1,0 a 100 m.ano⁻¹, como também a fração volumétrica de etanol na gasolina (0%, 10%, 25% e 85%). Estas frações volumétricas de etanol foram escolhidas conforme se apresentam no Brasil e nos EUA na gasolina comercial.

Os processos químicos e biológicos têm a tendência de atenuar o espalhamento dos contaminantes e reduzir o tamanho da área contaminada (DOMENICO & SCHWARTZ, 1997). Os valores de meia-vida utilizados nas simulações de previsão do comprimento das plumas de etanol e benzeno foram mais conservadores que àqueles utilizados no ajuste do modelo de transporte e transformação da área E24. Os valores adotados seguem o recomendado em Corseuil et. al. (2006), iguais a 1,0 ano e 0,30 ano, respectivamente, para o etanol e benzeno. Por sua vez, o retardo da pluma, decorrente da sorção dos compostos, ocorre em maior intensidade conforme a quantidade de matéria orgânica presente no solo. Assim, verificou-se a extensão da pluma de contaminantes em função da fração de carbono orgânico. A Tabela 2 apresenta de forma geral os parâmetros e os valores utilizados nas simulações de previsão.

Tabela 2. Parâmetros utilizados nas simulações de previsão.

Parâmetro	Valor	
Velocidade	1 – 10 – 30 – 100 m.ano ⁻¹	
Fração de Carbono Orgânico	0,01% - 0,1% - 1% - 10%	
Volume de Combustível	1000 L	
Fração Volumétrica de Etanol	Gasolina Pura	0%
	E10	10%
	E25	25 %
	E85	85 %
Tempo de meia-vida	Etanol	1,00 ano
	Benzeno	0,30 ano

A Tabela 3 organiza os cenários elaborados a partir dos parâmetros utilizados nas simulações de previsão. Ressalta-se que em todos os cenários foram simuladas todas as condições de fração de carbono orgânico.

Tabela 3. Cenários Elaborados

Gasolina Pura				
foc	Velocidade (m/ano)			
	1	10	30	100
0,01 %	Cenário 1	Cenário 5	Cenário 9	Cenário 13
0,1 %	Cenário 2	Cenário 6	Cenário 10	Cenário 14

1 %	Cenário 3	Cenário 7	Cenário 11	Cenário 15
10 %	Cenário 4	Cenário 8	Cenário 12	Cenário 16
E10				
foc	Velocidade (m/ano)			
	1	10	30	100
0,01 %	Cenário 17	Cenário 21	Cenário 25	Cenário 29
0,1 %	Cenário 18	Cenário 22	Cenário 26	Cenário 30
1 %	Cenário 19	Cenário 23	Cenário 27	Cenário 31
10 %	Cenário 20	Cenário 24	Cenário 28	Cenário 32
E25				
foc	Velocidade (m/ano)			
	1	10	30	100
0,01 %	Cenário 33	Cenário 37	Cenário 41	Cenário 45
0,1 %	Cenário 34	Cenário 38	Cenário 42	Cenário 46
1 %	Cenário 35	Cenário 39	Cenário 43	Cenário 47
10 %	Cenário 36	Cenário 40	Cenário 44	Cenário 48
E85				
foc	Velocidade (m/ano)			
	1	10	30	100
0,01 %	Cenário 49	Cenário 53	Cenário 57	Cenário 61
0,1 %	Cenário 50	Cenário 54	Cenário 58	Cenário 62
1 %	Cenário 51	Cenário 55	Cenário 59	Cenário 63
10 %	Cenário 52	Cenário 56	Cenário 60	Cenário 64

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CALIBRAÇÃO DO MODELO DE FLUXO – ÁREA E24

5.1.1 Cargas Hidráulicas

A definição do modelo conceitual a ser simulado, e a entrada de dados no modelo matemático SCBR foram inicialmente realizadas a partir da inserção das características hidrogeológicas da área experimental. Após esta etapa foram inseridos os poços piezométricos (com suas cargas hidráulicas) e a localização da fonte de contaminação, que possui as dimensões de 1,0 m comprimento x 1,5 m de largura x 1,5 m de profundidade. Deste modo, fez-se a calibração do modelo de fluxo. As cargas hidráulicas foram ajustadas de forma que seus valores correspondessem à velocidade do fluxo e ao gradiente hidráulico iguais aos valores tido como referência da área experimental, que, segundo Corseuil et al. (2011), são, respectivamente, $3,12 \text{ m.ano}^{-1}$ e $0,018 \text{ m.m}^{-1}$. A Figura 5 apresenta o mapa potenciométrico e a Figura 6, a velocidade e a direção do fluxo na área experimental E24.

O modelo matemático SCBR possui como ferramentas de auxílio na calibração do modelo uma análise gráfica e uma análise estatística dos valores simulados e medidos de carga hidráulica (UFSC, 2015). A Tabela 4 apresenta os dados da análise residual da calibração e a Figura 7, a curva de calibração feita com os dados de carga hidráulica simulados pelo modelo.

A análise residual dos valores simulados e medidos de carga hidráulica resultou no quociente entre o desvio padrão residual e a amplitude, o seu valor foi igual a 0,93 %. Este valor está de acordo com Anderson e Wossner (1992), ou seja, abaixo de 15,0 %, e, portanto, pode-se considerar o modelo calibrado.

Figura 5. Mapa potenciométrico.

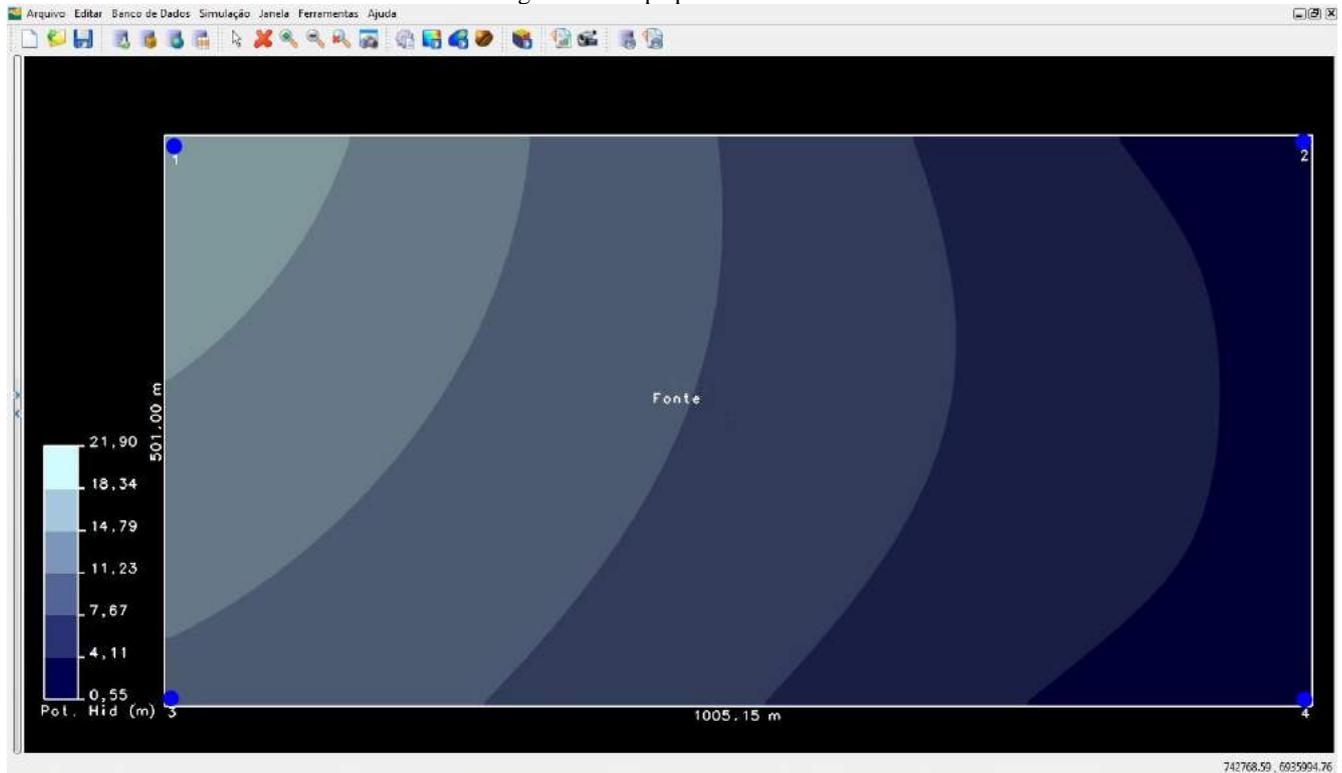


Figura 6. Mapa da velocidade (direção e sentido) do fluxo subterrâneo.

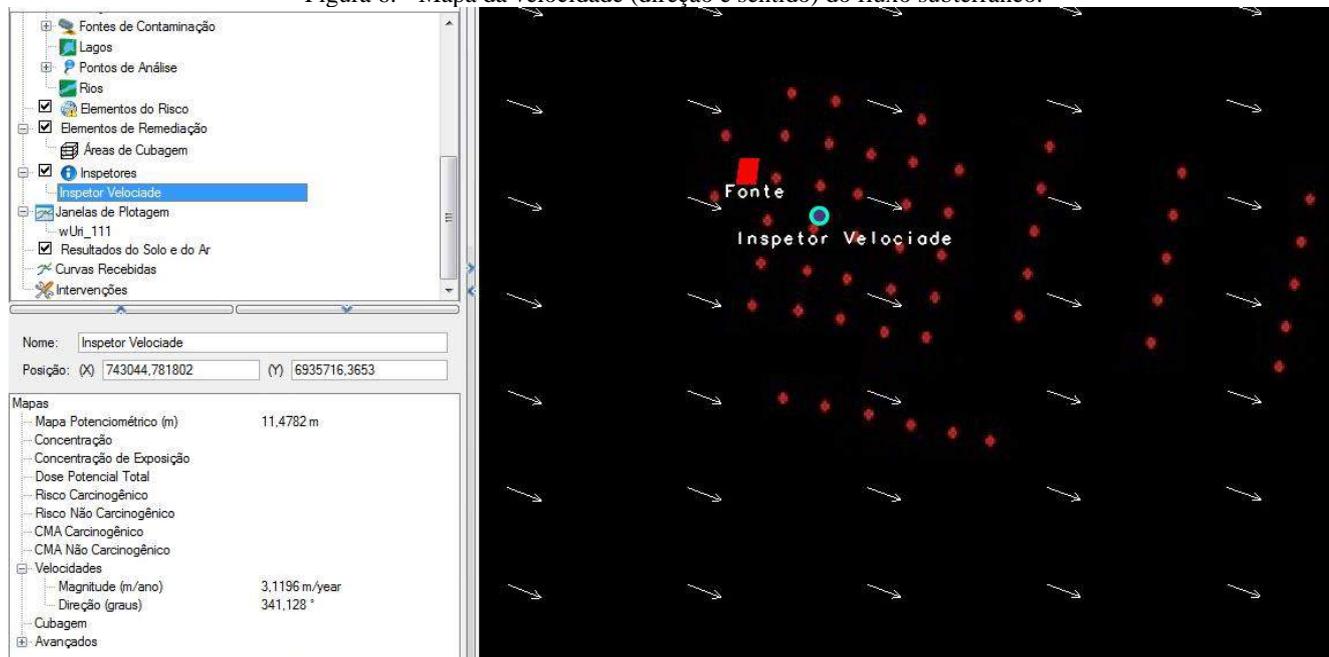
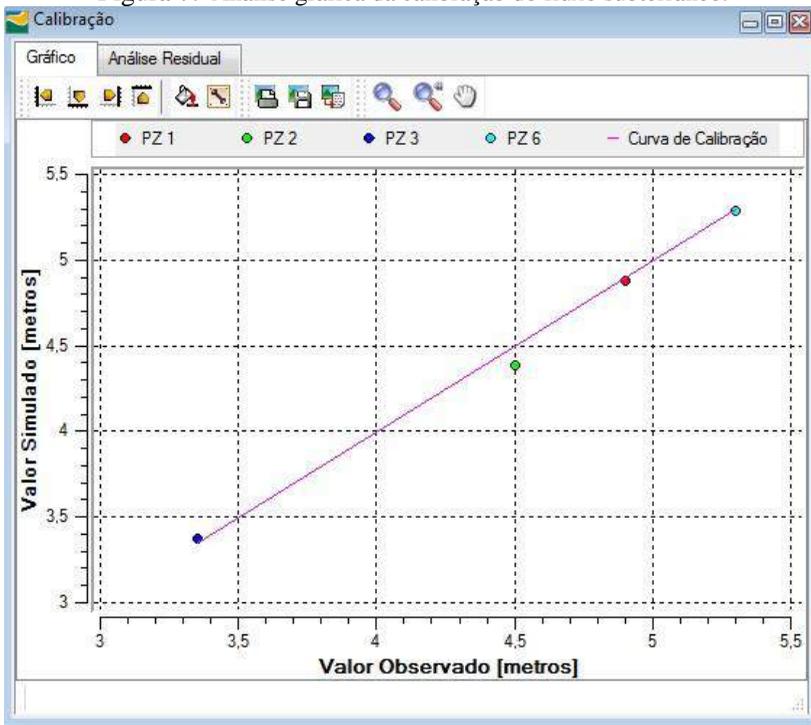


Tabela 4. Análise residual da calibração do fluxo subterrâneo.

Análise Estatística	
Amplitude	2,15E+01
Média Residual	3,90E-02
Desvio Padrão	1,99E-01
Média Residual Absoluta	1,60E-01
Soma dos Quadrados dos Resíduos	1,25E-1
Resíduo Mínimo	0,044
Resíduo Máximo	-0,24
Quociente (Desvio padrão/Amplitude)	0,93%

Figura 7. Análise gráfica da calibração do fluxo subterrâneo.



5.2 CALIBRAÇÃO DO MODELO DE TRANSPORTE

5.2.1 Calibração do Etanol

A calibração do etanol teve como objetivo ajustar os parâmetros de transporte aos valores medidos em relação ao etanol. Para isso, ajustou-se o coeficiente de decaimento de primeira ordem até que o comprimento da pluma simulado fosse igual a 11 m aos 16 meses (497 dias) após o derramamento. Desta forma, o coeficiente de biodegradação que melhor representou esta condição é igual a $6,90 \text{ ano}^{-1}$. A pluma do etanol foi determinada assumindo uma concentração igual a $1 \mu\text{g.L}^{-1}$. As regiões da pluma em concentração menores do que esta foram desprezadas. Na Figura 8 é apresentado a pluma do etanol aos 16 meses. Na Figura 9 o gráfico, criado pelo inspetor de polilinha, é possível conferir o comprimento da pluma.

Figura 8. Pluma do etanol aos 16 meses após o derramamento.

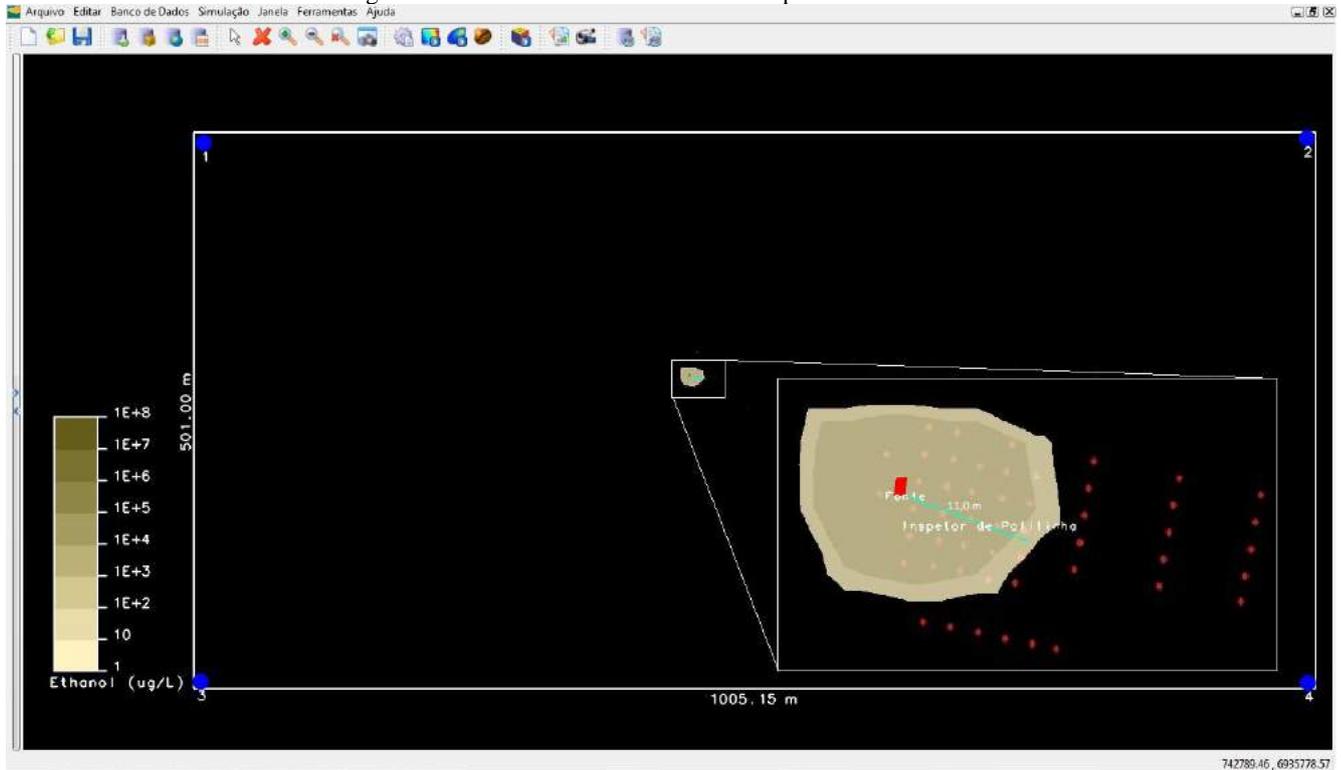
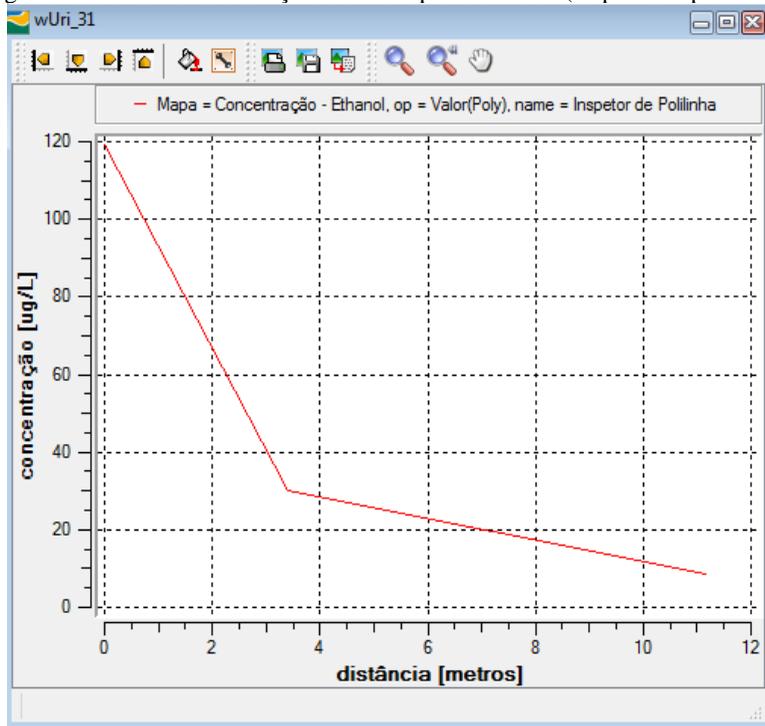


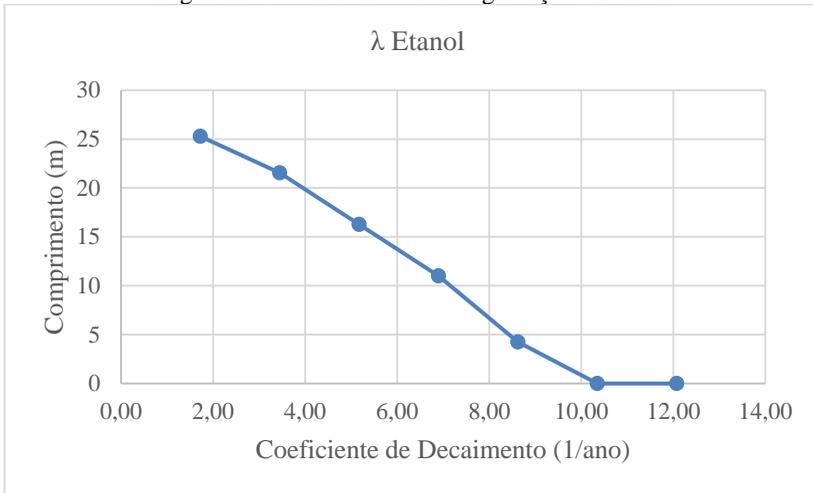
Figura 9. Gráfico concentração de etanol pela distância (inspetor de polilinha).



5.2.1.1 Ajuste do Coeficiente de Biodegradação - Etanol

O ajuste do coeficiente de biodegradação do etanol foi realizado até que o comprimento da pluma simulado fosse igual ao comprimento medido em campo aos 16 meses. A Figura 10 apresenta o gráfico elaborado para o ajuste deste coeficiente. Observa-se que para valores iguais a $2,0 \text{ ano}^{-1}$, o coeficiente proporciona uma degradação mais lenta que o valor ajustado, a pluma alcançaria neste caso a extensão de 25 m da fonte.

Figura 10. Coeficiente de biodegradação - Etanol.



5.2.2 Calibração do Benzeno

A calibração do benzeno, assim como a do etanol, teve como objetivo ajustar os parâmetros de transporte aos valores medidos em relação ao benzeno. O modelo matemático SCBR simula a biodegradação dos BTEX apenas quando o etanol foi exaurido. Segundo Schneider (2005), no experimento de campo, a massa de benzeno intemperizada enquanto o etanol estava presente no aquífero foi baixa, somente após a completa exaustão do biocombustível foi quando começou a degradação do hidrocarboneto. Nunes (2006) afirma que a pluma do benzeno atingiu o seu comprimento máximo exatamente aos 32 meses (974 dias), data do esgotamento do etanol na área de monitoramento. A pluma do benzeno atingiu, portanto, 28 metros da fonte. Desta forma, ajustou-se o coeficiente de biodegradação até que o comprimento da pluma simulado fosse igual ao observado em campo aos 32 meses do derramamento. O coeficiente de biodegradação que melhor se adequou a esta condição é igual a $0,05 \text{ ano}^{-1}$, mesmo valor observado por Schneider (2005) durante o período. A pluma do benzeno foi determinada assumindo uma concentração mínima de igual $5 \mu\text{g.L}^{-1}$. As regiões da pluma em concentração menores do que está foram desprezadas. A Figura 11 apresenta a pluma do benzeno aos 974 dias. E a Figura 12 mostra o gráfico criado através do inspetor de polilinha, mostrando o comprimento da pluma do benzeno.

Figura 11. Pluma do benzeno aos 32 meses após o derramamento.

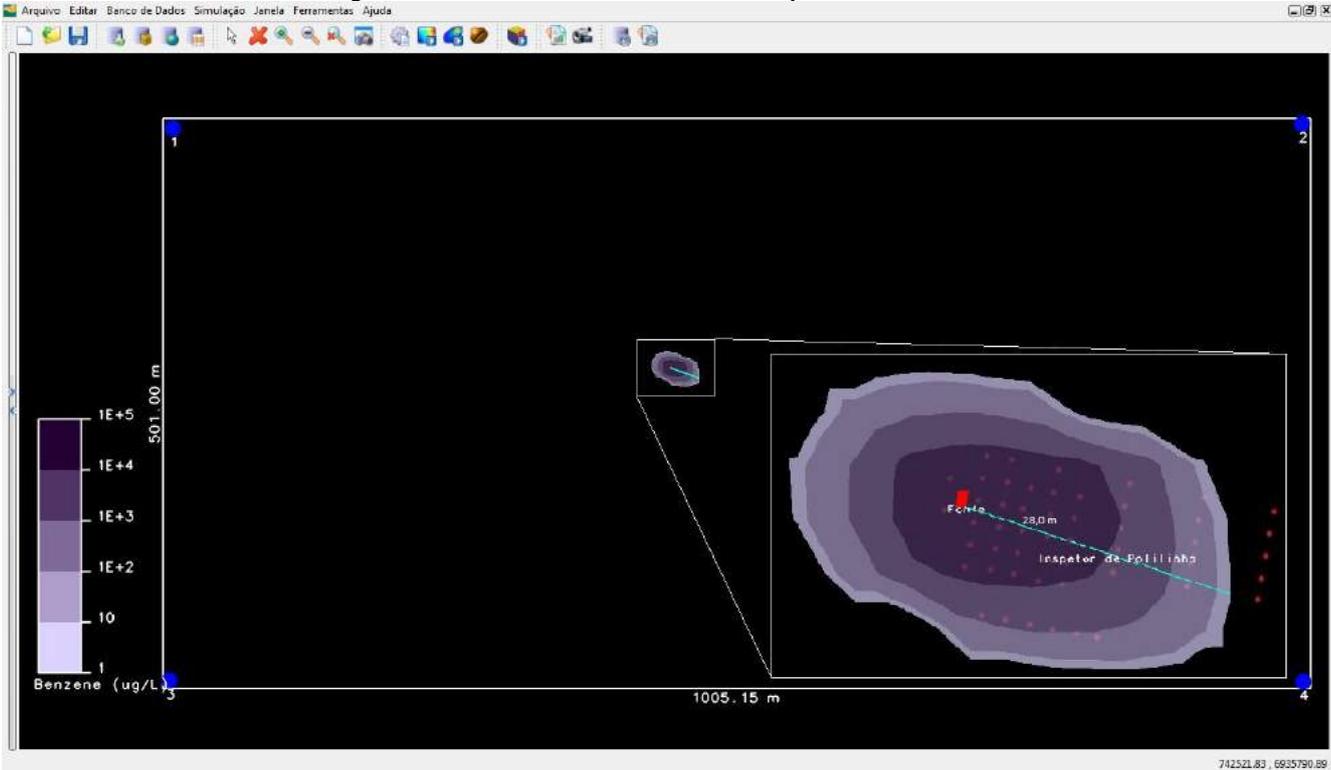
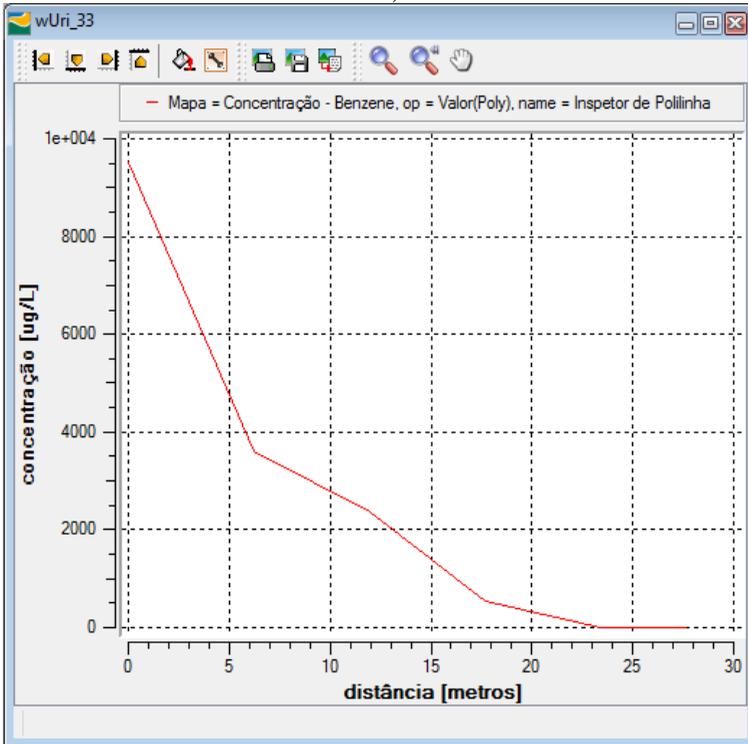


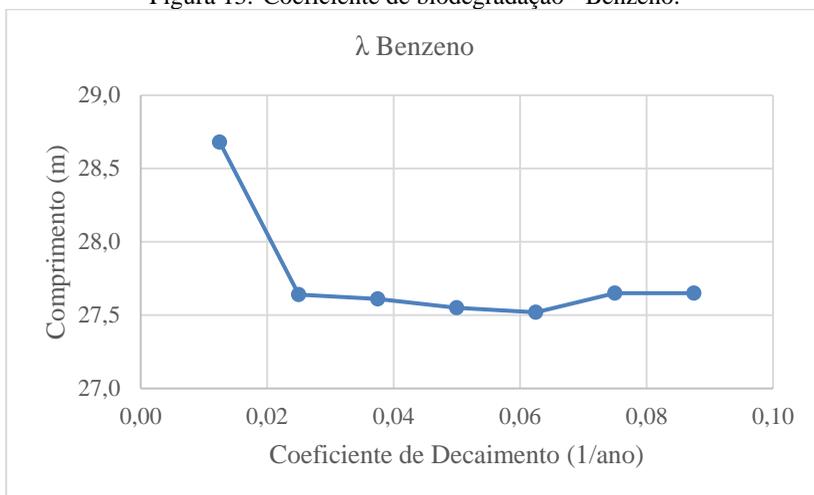
Figura 12. Gráfico concentração de benzeno pela distância (inspetor de polilinha).



5.2.2.1 Ajuste do Coeficiente de Biodegradação - Benzeno

O ajuste do coeficiente de biodegradação do benzeno foi realizado até que o comprimento da pluma simulado fosse igual ao comprimento medido em campo aos 32 meses. Porém, neste caso, iniciou-se o ajuste com valores próximos de zero, devido à baixa degradação ainda observada do hidrocarboneto. O incremento na cinética de biodegradação ocorreu após este período. A Figura 13 apresenta o gráfico elaborado para o ajuste deste coeficiente.

Figura 13. Coeficiente de biodegradação - Benzeno.



5.3 PREVISÃO DO COMPRIMENTO DAS PLUMAS DE ETANOL E BENZENO

Após a calibração do fluxo de água subterrânea e a simulação das plumas de etanol e benzeno da área experimental E24, utilizou-se o modelo matemático SCBR para fazer a previsão do comprimento das plumas de contaminantes alterando-se os valores dos dados de entrada para considerar outras condições hidrogeológicas. Além de alterar a velocidade do fluxo através dos valores de carga hidráulica, também foi variado o teor de carbono orgânico do solo e a fração volumétrica de etanol na gasolina. As Tabelas 6 e 7 apresentam, respectivamente, os resultados dos cenários elaborados para as simulações de previsão informando o comprimento das plumas de benzeno e de etanol. Ressaltando-se que o comprimento medido para a pluma do benzeno é para o tempo de 32 meses e para a pluma do etanol, 16 meses.

A partir dos resultados obtidos elaborou-se ábacos (1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 2.1, 2.2, 2.3 e 2.4) organizando as informações. Os gráficos foram construídos de forma a apresentar as curvas de comprimento de pluma para cada combustível simulado (Gasolina pura, E10, E25 e E85) em função da velocidade do fluxo. Cada ábaco foi elaborado para um determinado teor de carbono orgânico (0,01%, 0,1%, 1% e 10%). A Tabela 5 exibe a ordem de apresentação dos ábacos.

Tabela 5. Ordem de apresentação dos ábacos.

Ábaco	foc
1.1 Benzeno	0,01%
1.2 Benzeno	0,1%
1.3 Benzeno	1%
1.4 Benzeno	10%
2.1 Etanol	0,01%
2.2 Etanol	0,1%
2.3 Etanol	1%
2.4 Etanol	10%

Tabela 6. Comprimento da pluma do benzeno.

Benzeno – Distância da fonte				
Gasolina Pura				
foc	Velocidade (m/ano)			
	1	10	30	100
0,01 %	17 m	39 m	90 m	258 m
0,1 %	17 m	38 m	90 m	258 m
1 %	17 m	37 m	87 m	244 m
10 %	16 m	33 m	62 m	155 m
E10				
foc	Velocidade (m/ano)			
	1	10	30	100
0,01 %	21 m	56 m	119 m	309 m
0,1 %	20 m	55 m	119 m	309 m
1 %	19 m	54 m	112 m	289 m
10 %	18 m	39 m	72 m	161 m
E25				
foc	Velocidade (m/ano)			
	1	10	30	100
0,01 %	22 m	57 m	121 m	317 m
0,1 %	20 m	56 m	120 m	314 m
1 %	19 m	55 m	112 m	295 m
10 %	18 m	39 m	73 m	165 m
E85				
foc	Velocidade (m/ano)			
	1	10	30	100
0,01 %	26 m	63 m	129 m	329 m
0,1 %	26 m	63 m	129 m	327 m
1 %	26 m	59 m	121 m	305 m
10 %	24 m	44 m	78 m	177 m

Tabela 7. Comprimento da pluma do etanol.

Etanol - Distância da fonte				
Gasolina Pura				
foc	Velocidade (m/ano)			
	1	10	30	100
0,01 %	-	-	-	-
0,1 %	-	-	-	-
1 %	-	-	-	-
10 %	-	-	-	-
E10				
foc	Velocidade (m/ano)			
	1	10	30	100
0,01 %	29 m	56 m	97 m	214 m
0,1 %	28 m	56 m	96 m	214 m
1 %	28 m	55 m	96 m	214 m
10 %	28 m	55 m	96 m	213 m
E25				
foc	Velocidade (m/ano)			
	1	10	30	100
0,01 %	32 m	58 m	100 m	219 m
0,1 %	32 m	58 m	100 m	219 m
1 %	32 m	58 m	99 m	219 m
10 %	32 m	57 m	99 m	217 m
E85				
foc	Velocidade (m/ano)			
	1	10	30	100
0,01 %	35 m	60 m	104 m	226 m
0,1 %	34 m	59 m	104 m	226 m
1 %	34 m	59 m	103 m	226 m
10 %	34 m	58 m	103 m	224 m

De acordo com Firta (2001), os comprimentos das plumas dos compostos BTEX aumentam de acordo com a velocidade. Esta característica pode ser analisada com a elaboração dos ábacos. Observa-se que a velocidade do fluxo é determinante para o comprimento das plumas, pois as curvas possuem característica praticamente linear. Este crescimento é observado para todas as condições de fração de carbono orgânico, como também, fração volumétrica de etanol. Observa-se que para velocidades baixas do fluxo as plumas alcançam uma distância bastante significativa, todas superiores a 10,0 m. Supõem-se que, nestas situações a dispersão longitudinal através da difusão molecular apresenta uma atuação mais influente que a velocidade, pois a pluma está localizada numa região de baixo fluxo advectivo e, portanto, o transporte de massa ocorre através da migração do soluto de uma área de alta concentração para uma área de baixa concentração.

Também foi possível observar a influência do etanol na pluma do benzeno. Segundo Corseuil e Fernandes (1999) em função de suas características físico-químicas, principalmente por ser um composto hidrofílico, o etanol poderá interferir na solubilidade dos compostos orgânicos em sistemas subsuperficiais, através do efeito cossolvência. Em todos os ábacos de comprimento da pluma do benzeno, é observado que quanto maior a fração volumétrica de etanol, maior será o comprimento da pluma do benzeno. Nas Figuras 14 e 15, a diferença entre as curvas de Gasolina Pura e E85 (combustível com maior fração volumétrica de etanol) chega a ser igual a 70 m. Porém, a medida que cresce a quantidade de matéria orgânica no solo, a extensão das plumas de benzeno diminui. Assim como também diminui a diferença entre as curvas das variações de etanol na gasolina. Este efeito é percebido a partir de 1% de foc, sendo que se torna evidente com 10%. Considerando que na Figura 16 o comprimento máximo da pluma do benzeno para velocidade de $100 \text{ m}\cdot\text{ano}^{-1}$ para gasolina com 85% de etanol foi de 305 m, e que para as mesmas condições, porém com foc de 10%, Figura 17, foi de 177 m, houve, portanto, uma redução de 42%. Infere-se a isso, a diminuição do efeito cossolvência e o aumento da sorção do composto à matriz do solo.

Figura 14. Ábaco do comprimento da pluma do benzeno foc 0,01%.

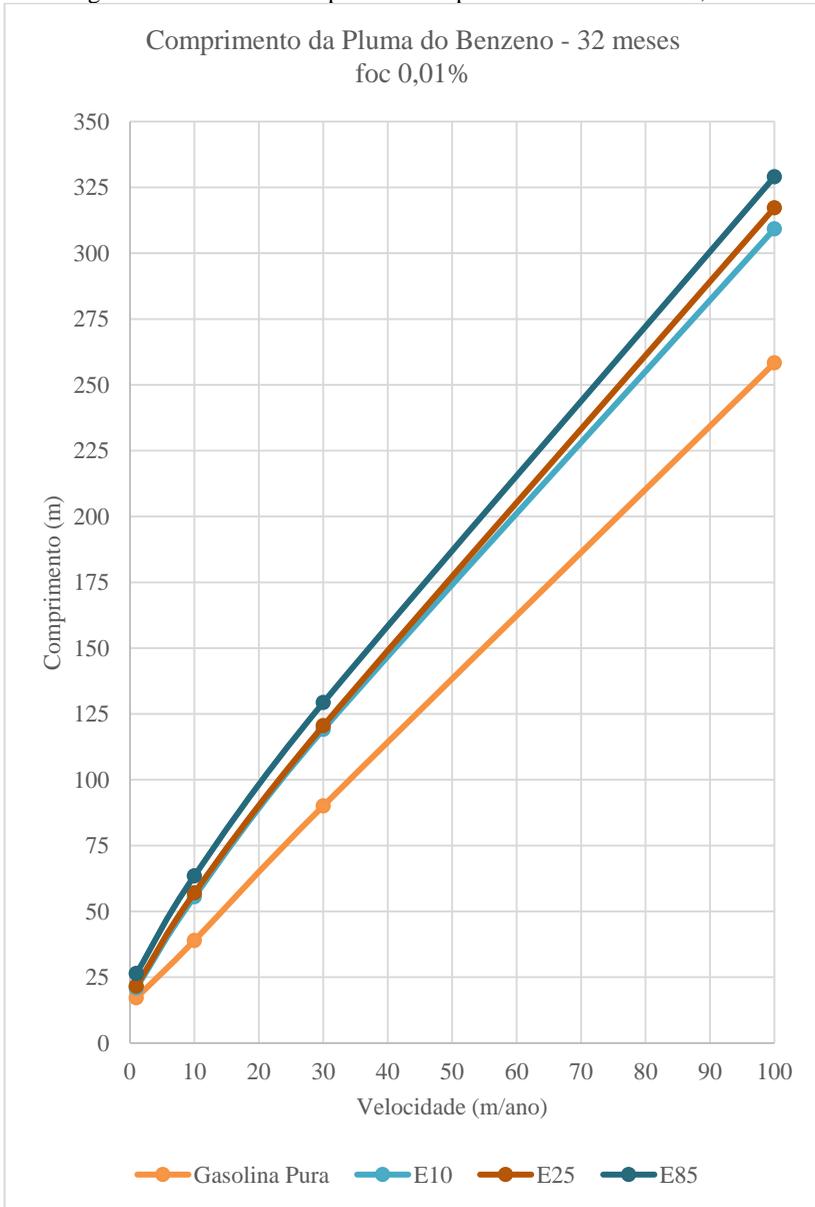


Figura 15. Ábaco do comprimento da pluma do benzeno foc 0,1%.

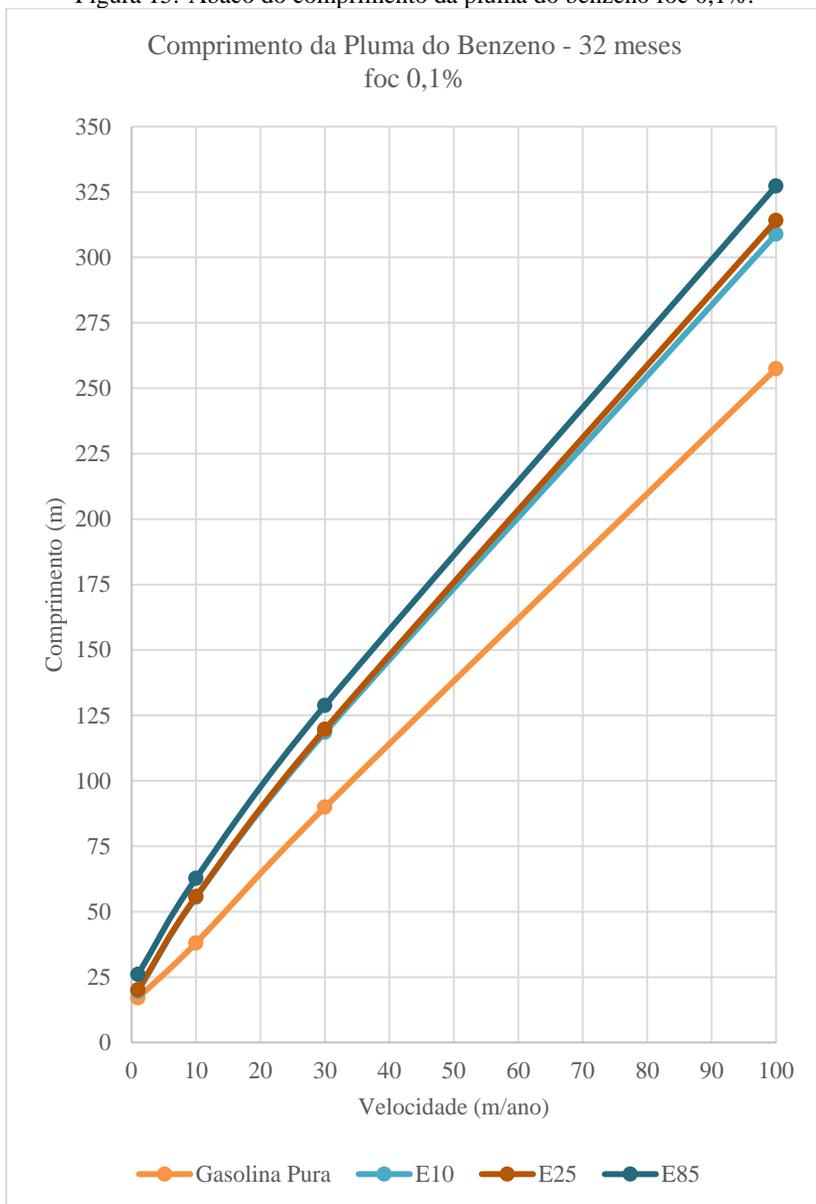


Figura 16. Ábaco do comprimento da pluma do benzeno foc 1%.

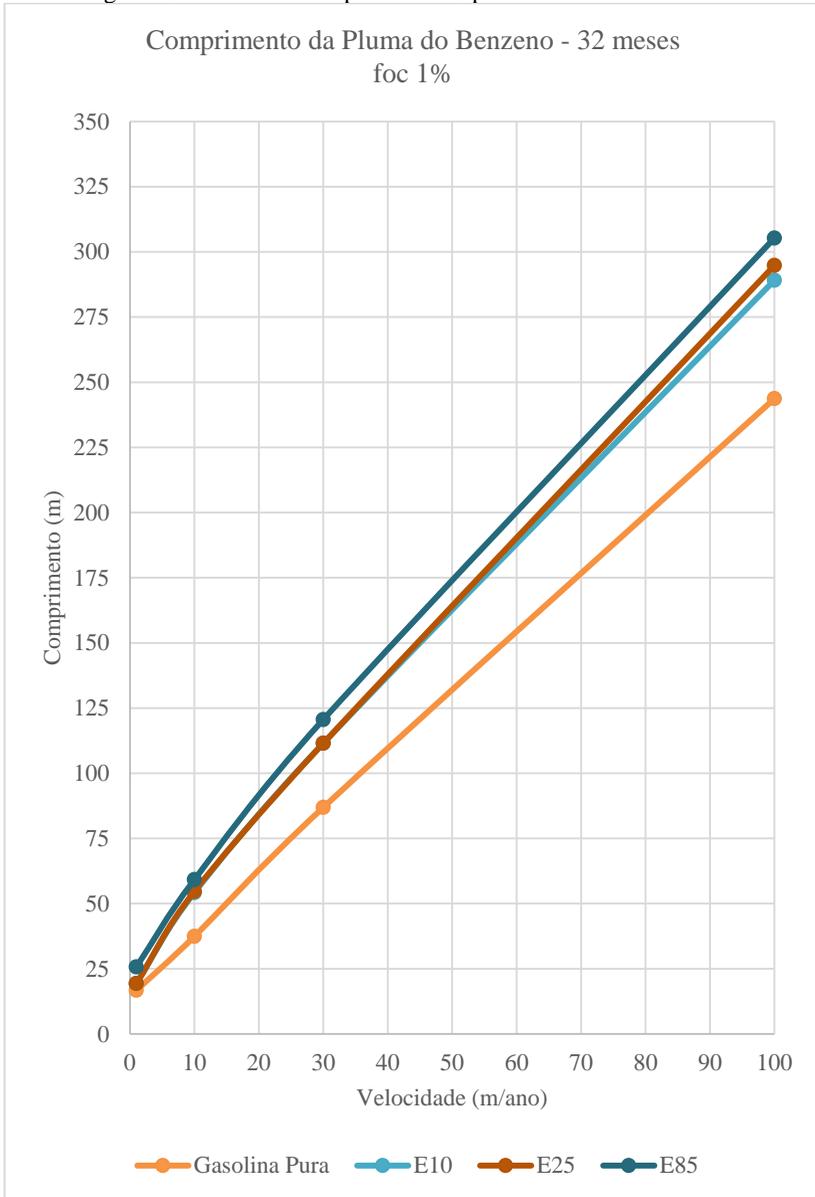


Figura 17. Ábaco do comprimento da pluma do benzeno foc 10%.

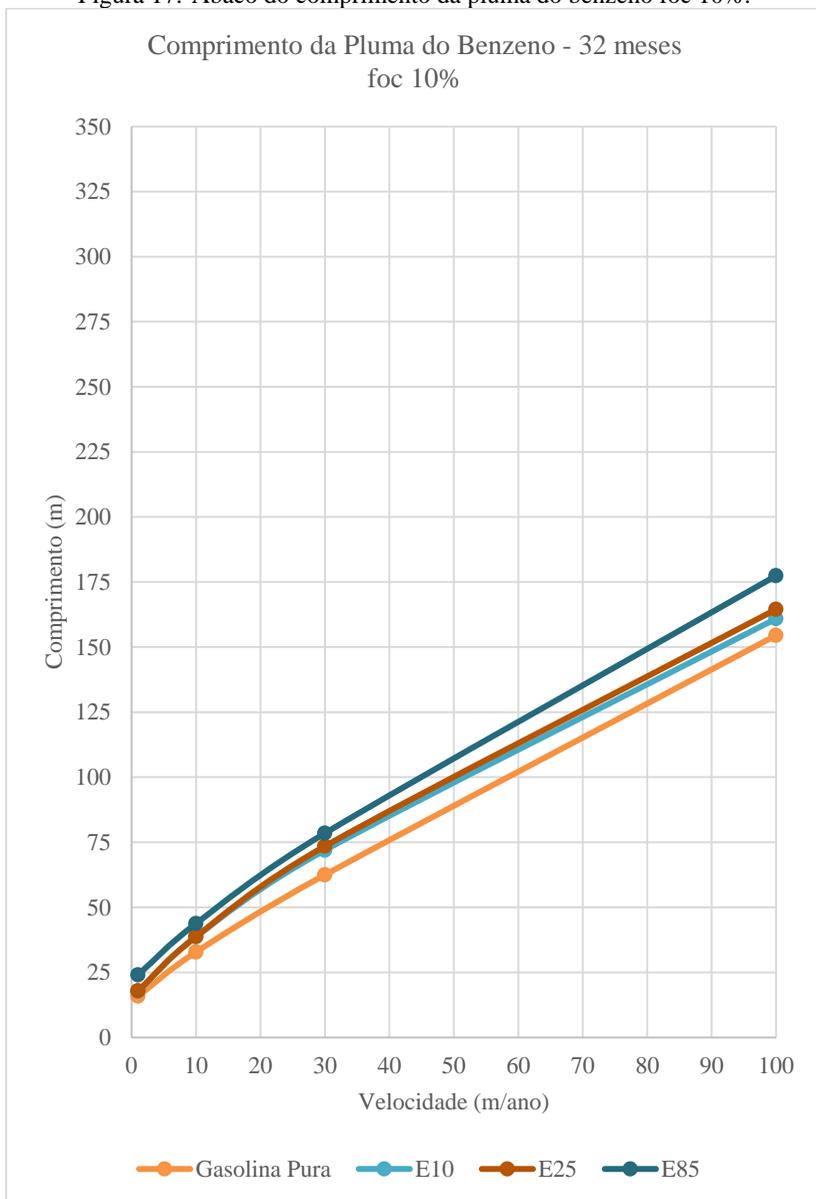


Figura 18. Ábaco do comprimento da pluma do etanol foc 0,01%.

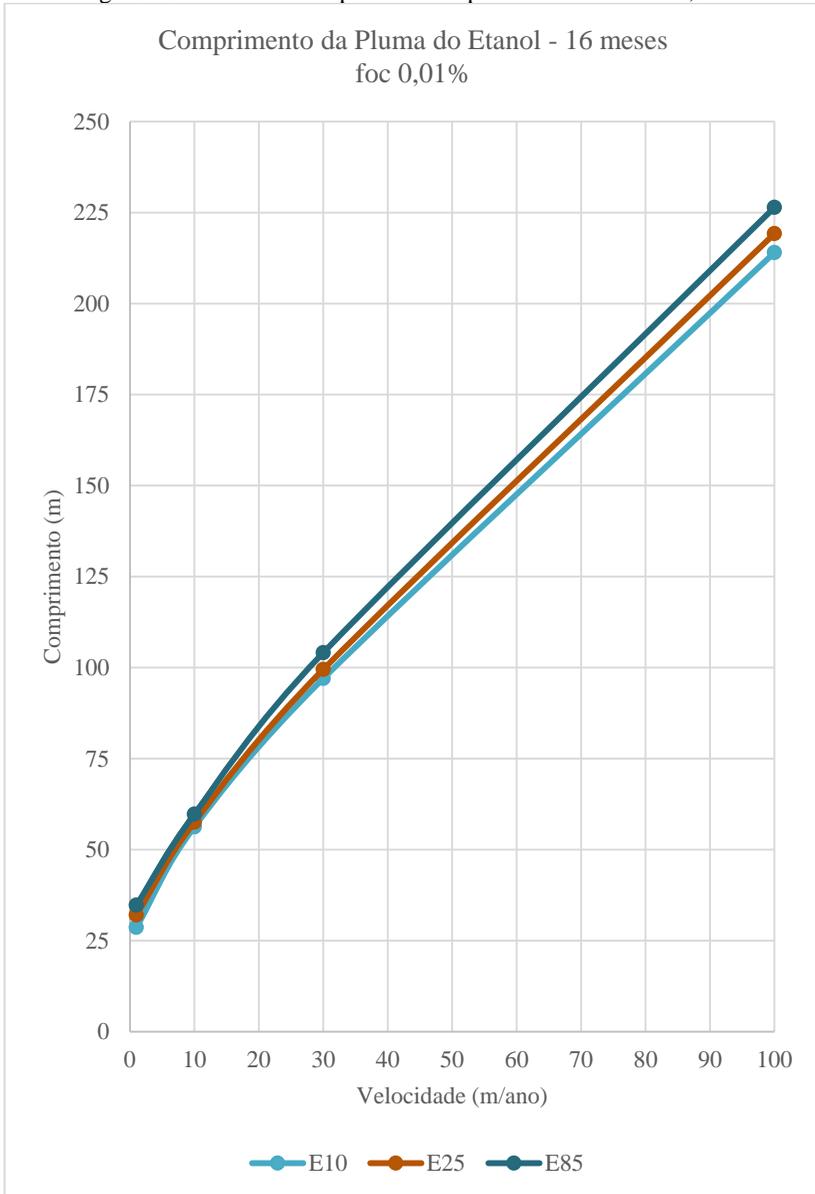


Figura 19. Ábaco do comprimento da pluma do etanol foc 0,1%.

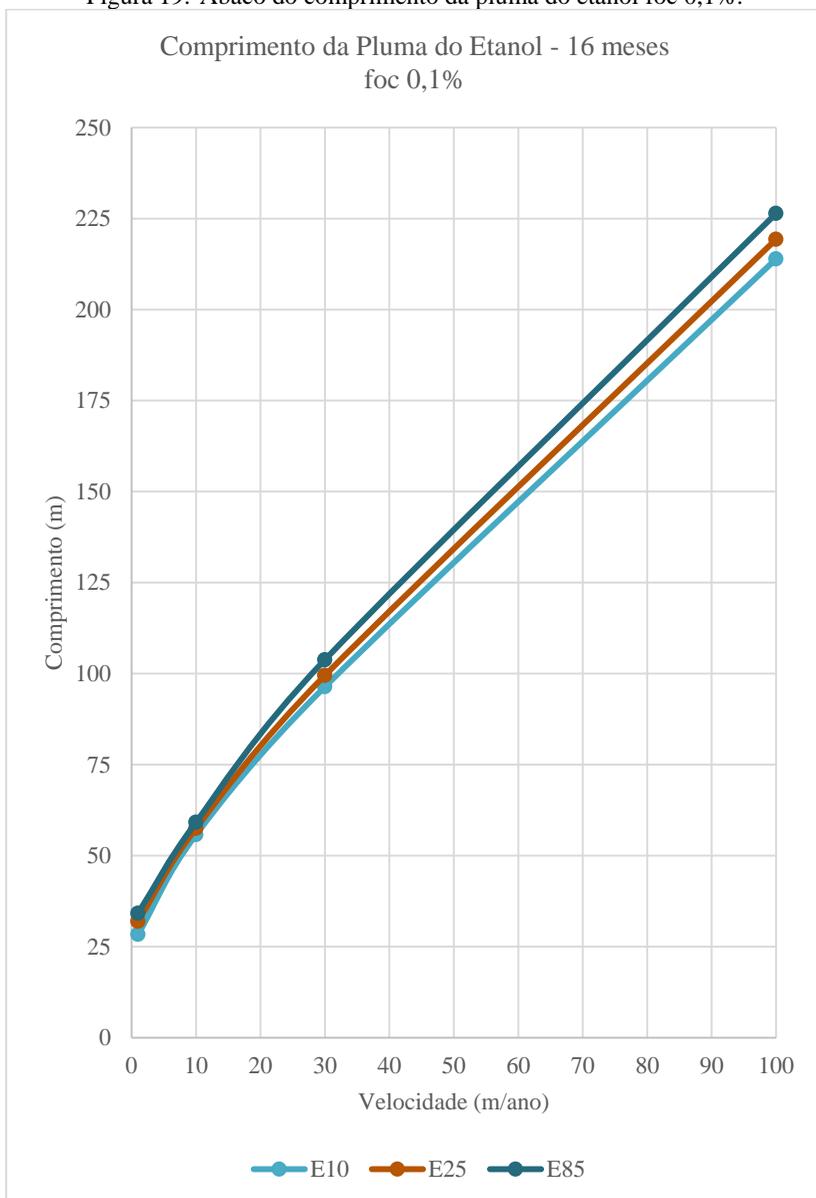


Figura 20. Ábaco do comprimento da pluma do etanol foc 1%.

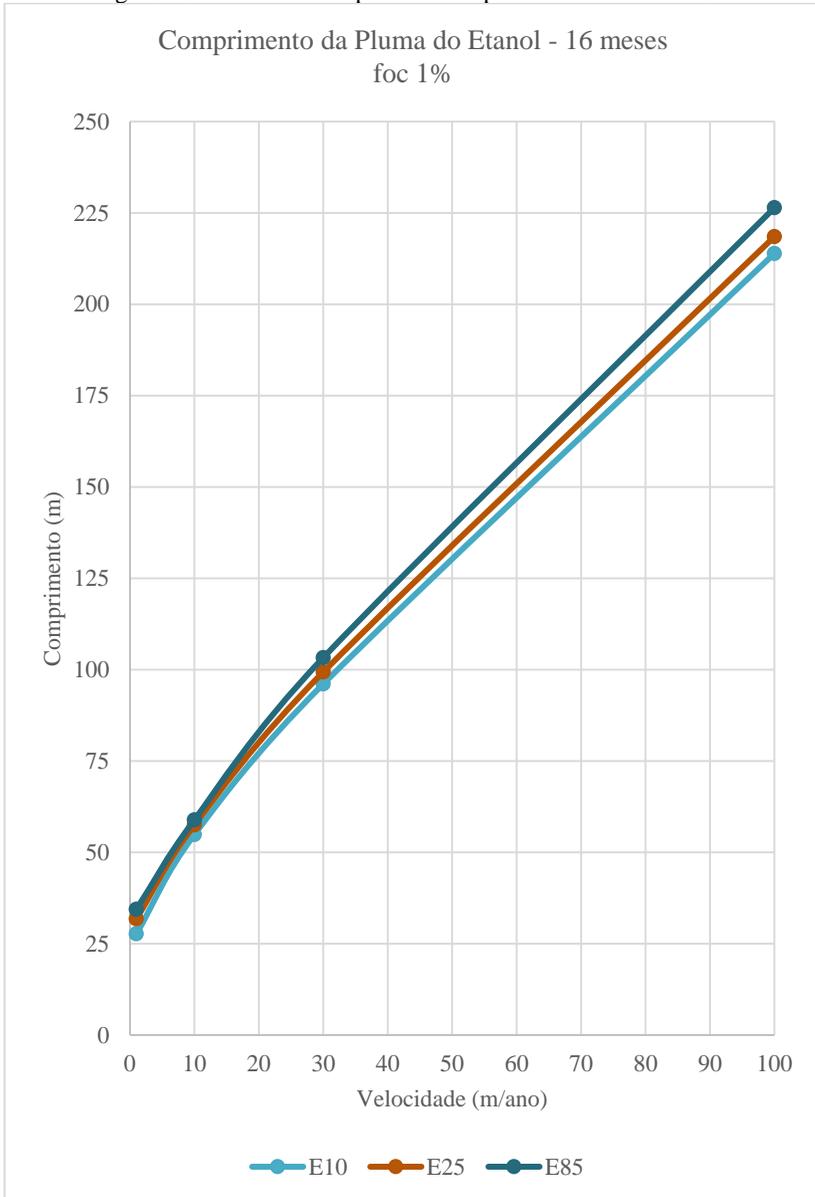
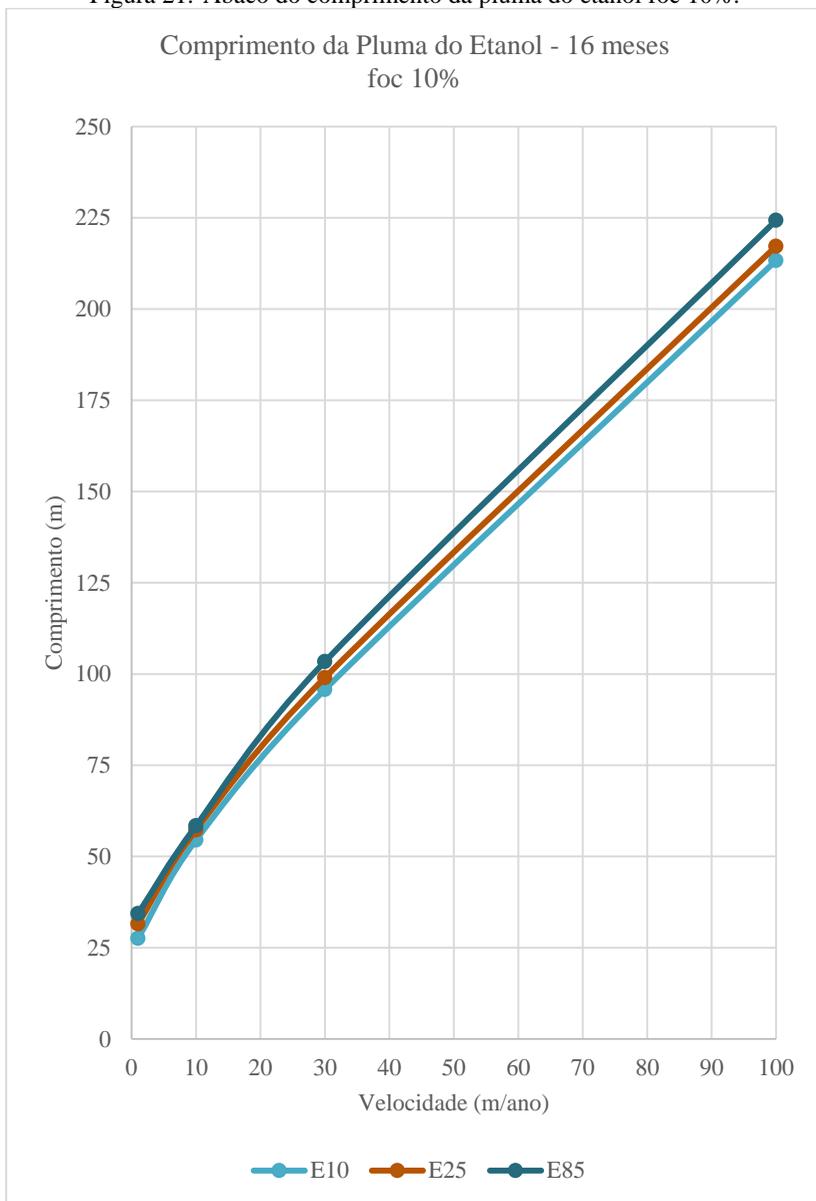


Figura 21. Ábaco do comprimento da pluma do etanol foc 10%.



As Tabelas 8 e 9 apresentam o percentual de aumento da pluma do benzeno comparando com os valores obtidos para gasolina pura. Nota-se que quanto maior a fração volumétrica de etanol, maior é o comprimento da pluma do benzeno. O maior aumento, 63%, foi observado na comparação entre os cenários com gasolina pura e E85 para velocidade de 10 m.ano⁻¹. Entretanto, observa-se que o aumento das porcentagens para os cenários de velocidade igual a 100 m.ano⁻¹ é menor. Acredita-se que está ocorrência acontece por causa que a velocidade do fluxo, nestes casos, é responsável pela queda da concentração de etanol mais rapidamente, o que ocasiona um menor efeito cossolvente.

Tabela 8. Percentual de aumento da pluma do benzeno – foc 0,01%
foc 0,01%

Com- bustível	Velocidade			
	1 m.ano ⁻¹	10 m.ano ⁻¹	30 m.ano ⁻¹	100 m.ano ⁻¹
E10	+22%	+43%	+32%	+20%
E25	+26%	+47%	+34%	+23%
E85	+54%	+63%	+44%	+27%

Tabela 9. Percentual de aumento da pluma do benzeno – foc 10%
foc 10%

Com- bustível	Velocidade			
	1 m.ano ⁻¹	10 m.ano ⁻¹	30 m.ano ⁻¹	100 m.ano ⁻¹
E10	+11%	+18%	+15%	+4%
E25	+13%	+18%	+18%	+6%
E85	+51%	+33%	+26%	+15%

Além da relação direta da velocidade com o comprimento das plumas e da capacidade do etanol em alongar a pluma do benzeno, também foi possível observar a influência da fração de carbono orgânico no resultado final. Em todos ábacos do comprimento da pluma do etanol, nota-se que não ocorre uma variação dos resultados à medida que é analisado as diferentes condições de fração de carbono orgânico. As Figuras 22 e 23 apresentam, respectivamente, a relação da extensão da pluma do benzeno e do etanol com os valores utilizados de fração de carbono orgânico, considerando a velocidade do fluxo igual a 10 m.ano⁻¹.

Observa-se que a diferença entre as curvas é mais evidente quando o benzeno é o composto analisado. As curvas para o etanol apresentam um ligeiro decréscimo, enquanto as do benzeno, uma queda mais acentuada. Estes resultados evidenciam a maior tendência do benzeno em sofrer retardo.

Figura 22. Relação foc x benzeno.

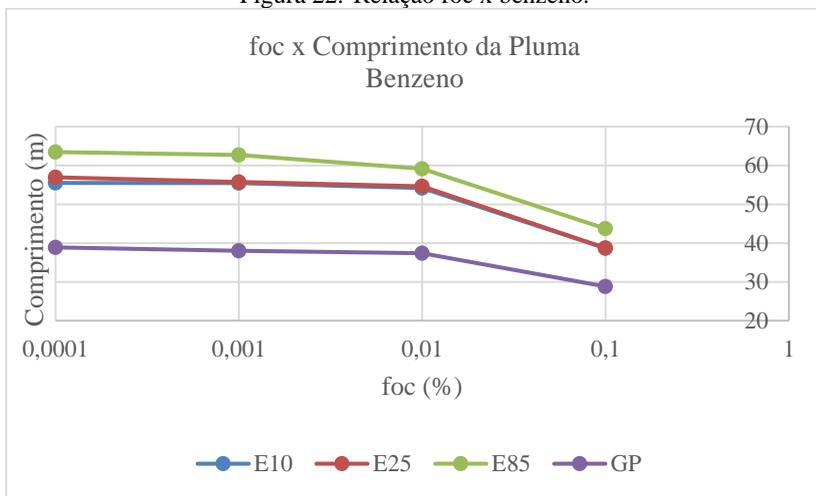
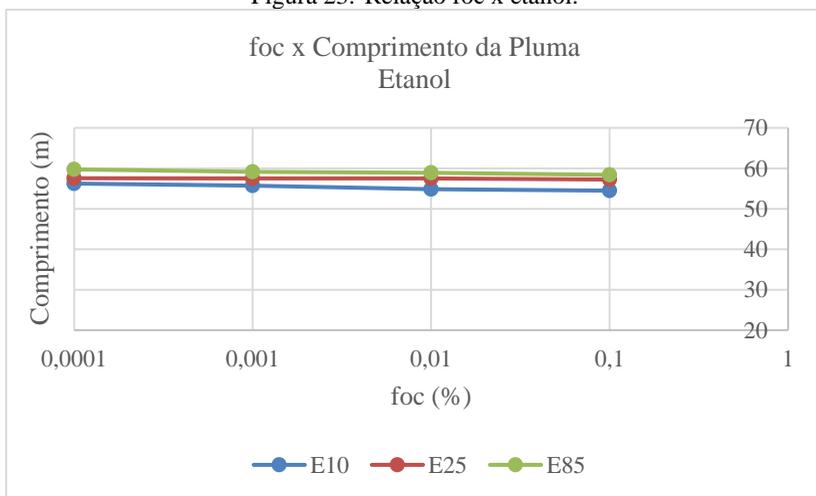


Figura 23. Relação foc x etanol.



6 CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÃO

Este trabalho teve como objetivo a utilização do modelo matemático SCBR para prever o comprimento das plumas de etanol e benzeno em cenários específicos, bem como, elaborar ábacos para auxiliar a tomada de decisão em ações de gerenciamento de áreas contaminadas. A partir da calibração do modelo de fluxo e de transporte da área experimental E24, fez-se as simulações das plumas de contaminantes para diversas condições hidrogeológicas. Ou seja, foram elaborados 64 cenários a partir das combinações dos parâmetros: velocidade do fluxo subterrâneo, fração de carbono orgânico e fração volumétrica de etanol. Embora o trabalho apresente a limitação de prever a extensão das plumas para os cenários considerados e para o volume de gasolina derramado (1000 L), ele pode auxiliar numa estimativa acerca da migração das plumas de contaminação. O trabalho apresenta um material de apoio ao gerenciamento de áreas contaminadas, portanto, não tem a intensão e nem pode substituir a modelagem matemática.

De acordo com os resultados obtidos, conclui-se que a extensão das plumas de etanol e de benzeno possui uma relação direta com a velocidade do fluxo, a qual, neste estudo, é influenciada pela condutividade hidráulica. No presente trabalho a variável hidrogeológica que mais influenciou na velocidade do fluxo foi a condutividade hidráulica, uma vez que foi o dado de entrada utilizado para obter-se a velocidade desejada na simulação do cenário de previsão. Outro parâmetro fundamental que influenciou diretamente o comprimento das plumas foi a biodegradação. Caso a cinética de biodegradação seja mais intensa, menores serão os comprimentos das plumas.

Os ábacos elaborados através dos cenários considerados evidenciam a capacidade do etanol em aumentar a solubilidade do benzeno, produzindo plumas de maior extensão. Devido as distâncias observadas entre as curvas E10, E25 e E85 e Gasolina Pura, tornou-se perceptível a influência do etanol no comprimento da pluma do benzeno. Nos ábacos com baixo teor de carbono orgânico (0,01% e 0,1%) a influência do etanol é mais evidente pois a diferença entre as curvas E85 e Gasolina Pura chega em até 70 m. A presença do etanol é menos perceptível a medida que a fração de carbono orgânico cresce. Para valores maiores de foc (10%) a distância entre as curvas de combustíveis diminui para 22 m. Também é possível observar que de forma geral o comprimento da pluma do benzeno cai vertiginosamente. Por causa da queda da extensão em função do crescimento da fração de carbono orgânico, atribui-se este efeito à sorção do composto à matriz do solo.

Considerando as condições estudadas, o alongamento da pluma causado pelo etanol pode chegar até 63% do observado para os casos em que não há presença de etanol, ou seja, gasolina pura. Por outro lado, as curvas de etanol demonstram que o composto não sofre alteração com a variação da fração de carbono orgânico. Diferentemente do benzeno, que pode ter sua pluma diminuída em cerca de 42%, conforme fração volumétrica de etanol, quando comparado cenários de baixo e alto teor de carbono orgânico.

Para trabalhos futuros, sugere-se a elaboração de ábacos para os outros compostos BTEX (tolueno, etilbenzeno e xilenos) como também para as outras áreas experimentais. Assim como, a elaboração de ábacos considerando a variação de outros parâmetros hidrogelógicos, como por exemplo o gradiente hidráulico. Por fim, recomenda-se também a elaboração de ábacos para comprimento de plumas utilizando outros modelos matemáticos.

7 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

AMERICAN METHANOL INSTITUTE. **Evaluation of the fate and transport of ethanol in the environment.** Malcom Pirnie, Inc., California. 1998.

ANDERSON, M. P., WOESSNER, W. W., 1992. **Applied Groundwater Modeling. Simulation of flow and advective transport.** Academic Press, San Diego. 381 p.

ASTM – American Society for Testing and Materials. D 5490-9. **Standard Guide for Comparing Grond-Water Flow Model Simulations to Site-Specific Information.** American Society for Testing Materials. West Conshohocken. 2002^a

ASTM – American Society for Testing and Materials. D5981-96. **Standard Guide for Calibrating a Groundwater Flow Model Application.** West Conshohocken, PA, 2008.

BARNETT et al, 2012. **Australian groundwater modelling guidelines.** Waterlines report, National Water Commission. Austrália. 2012.

BEDIENT, P.B.; RIFAI, H.S.; NEWELL, C.J. **Ground water contamination: transport and remediation.** New Jersey: Prentice Hall PTR, 1994. 542p.

BRASIL. CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução N° 420**, de 30 de dezembro de 2009. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 15 de maio de 2016.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas.** 2 ed. São Paulo: CETESB, 2001, 612p.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Relação de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo: dezembro de 2015.** Disponível em: <http://areascontaminadas.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/45/2013/11/Texto-explicativo.pdf>. Acesso em: 10 de junho de 2016. 2015a.

CIMA. CONSELHO INTERMINISTERIAL DO AÇÚCAR E DO ÁLCOOL. **Resolução Nº1 de 04/03/2015**. Publicado no Diário Oficial em 06/03/2015

CORSEUIL, H.X. **Enhanced Degradation of Monoaromatic Hydrocarbons in Sandy Aquifer Materials by Inoculation Using Biologically Active Carbon Reactors**. PhD dissertation, Ann Arbor, MI, EUA, 1992.

CORSEUIL, H. X.; MARINS, M. D. **Efeitos Causados Pela Mistura de Gasolina e Álcool em Contaminações de Águas Subterrâneas**. Rio de Janeiro, Boletim Técnico da PETROBRAS, 1998.

CORSEUIL, H. X.; HUNT, C. S.; DOS SANTOS, R. C. F.; ALVAREZ, P. J. J. **The influence of the gasoline oxygenate ethanol on aerobic and anaerobic BTX biodegradation**. Water Research. V. 32(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, San Diego, EUA. Natural Attenuation of Chlorinated Solvents, Petroleum Hydrocarbons, and other Organic Compounds: **Anais do The Fifth international In Situ and On-Site Bioremediation Symposium**. Columbus: Battelle Press, 1999. p. 135-140.

CORSEUIL, H. X.; SCHNEIDER, M. R.; ROSÁRIO, M.; MALISKA, C. Solução corretiva baseada no risco (SCBR): modelo matemático de tomada de decisão para o gerenciamento ambiental de águas subterrâneas contaminadas. In: XIV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. Curitiba. **Anais do 14º Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas**. São Paulo: ABAS, 2006. p. 1-14.

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

DOMENICO, P. A. & SCHWARTZ, F.W. **Physical and Chemical Hydrogeology**. 2nd New York, NY: Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1997. 506p.

EPA, 2007. **Technical Guidance Manual for Ground Water Investigations. Chapter 14**. November 2007. Disponível em <http://www.epa.ohio.gov/Portals/28/documents/TGM-14_final1107W.pdf>. Acesso em 04 de junho de 2016.

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

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

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

FIRTA, I. N. **Extensão de plumas em aquíferos contaminados por derramamento de gasolina sob influência de etanol**. 2001. 88p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental – Universidade Federal de Santa Catarina.

GROVES, F.R. Effect of cosolvents on the solubility of hydrocarbons in water. **Environmental Science and Technology**, v. 22, n. 3, p. 282-286, Mar. 1988.

LANE, J. **Biofuels Mandates Around the World: 2015**. Biofuels Digest. Disponível em <<http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2014/12/31/biofuels-mandates-around-the-world-2015/>>. Acesso em 28 de abril de 2016.

MANDLE, R. J. **Groundwater Modeling Guidance**. Ground Water Modeling Program. Michigan, p. 55. 2002.

MERCER, J.W., COHEN, R.M. A review of immiscible fluids in the subsurface -properties, models, characterization and remediation: **Journal of Contaminant Hydrology**, 1990, v.6, p. 107-163.

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.

NEWELL, C.J., S.D. ACREE, R.R. ROSS, and S.G. HULING. **Light Nonaqueous Phase Liquids**. EPA Groundwater Issue, EPA/540/S-95/500. July 1995.

NUNES, C. C. **Dinâmica da variação dos receptores de elétrons e subprodutos metabólicos em águas subterrâneas impactadas por derramamentos de gasolina com etanol**. Florianópolis. 2006. 244p. Tese de Doutorado em Engenharia Ambiental – Universidade Federal de Santa Catarina.

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. 182p. Tese de Doutorado em Engenharia Ambiental – Universidade Federal de Santa Catarina.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC. **SCBR – Solução Corretiva Baseada no Risco: Manual de Referências Técnicas**. Versão 3.2. Florianópolis: 2015. 125p.

USDE. UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY. **Ethanol**. Disponível em <<http://www.afdc.energy.gov>>. Acesso em 22 de setembro de 2015.

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

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

WIEDEMEIER, T. H., and F. H. CHAPELLE. 1998. **Technical Guidelines for Evaluating Monitored Natural Attenuation at Naval and Marine Corps Facilities: Draft, Revision 2**. Washington, D.C.: Department of the Navy.