

APLICAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO SCBR NA SIMULAÇÃO DA OXIDAÇÃO QUÍMICA IN SITU (ISCO) BASEADO EM ESTUDO DE CAMPO

Diego Cathcart^{1}, Cristina Cardoso Nunes² & Henry Xavier Corseuil³*

Resumo – A conscientização ambiental e as exigências dos órgãos fiscalizadores motivam a busca por soluções e ferramentas para a recuperação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo. A aplicação da oxidação química in situ (ISCO) se estabelece como uma solução para recuperação destas áreas. Modelos matemáticos, que simulam os processos de transporte, transformação e interação contaminante e oxidante no meio subterrâneo, têm o potencial de auxiliar a tomada de decisão técnico-econômica na execução de projetos de remediação por ISCO. Neste trabalho será avaliada a aplicabilidade do modelo matemático SCBR, na simulação da oxidação química, em um estudo de caso de posto de combustível com histórico de contaminação por hidrocarbonetos derivados de petróleo. O modelo conceitual para as simulações será elaborado a partir dos dados de campo provenientes dos estudos ambientais realizados na área do posto. O modelo conceitual será estruturado em: caracterização hidrogeológica, simulação e calibração do fluxo subterrâneo e cenário de contaminação. Com os resultados das simulações espera-se identificar a eficiência e limitações do SCBR na simulação da ISCO, especificar as configurações adequadas e propor recomendações para a utilização do modelo em simulações da ISCO.

Palavras-Chave – Oxidação Química In Situ, Modelagem matemática, Hidrocarbonetos de petróleo

MATHEMATICAL MODEL SCBR APPLICATION ON IN SITU CHEMICAL OXIDATION (ISCO) SIMULATION BASED ON FIELD STUDY

Abstract – Environmental awareness and regulatory agencies requirements motivates the search for solutions and tools for the recovery of petroleum hydrocarbons contaminated sites. In situ chemical oxidation (ISCO) is a technique established for the remediation of contaminated sites. Mathematical models that simulate transport, transformation, and contaminant-oxidant interaction in the subsurface have the potential to assist the decision making in ISCO projects. This paper will evaluate mathematical model SCBR applicability in the simulation of chemical oxidation in a case study of a petroleum hydrocarbon contaminated gas station. Site conceptual model will be elaborated for simulations. Environmental studies developed for the contaminated site will provide the input data for SCBR. The conceptual model will be structured in: hydrogeological characterization, groundwater flow calibration and contamination source. Simulations results are expected to identify: SCBR efficiency and limitations in the ISCO simulation, appropriate configurations and recommendations for the use of the mathematical model in ISCO simulations.

Keywords – In Situ Chemical Oxidation, Applied Mathematical Modeling, Petroleum Hydrocarbons

¹ Núcleo Ressacada de Pesquisas em Meio Ambiente, Universidade Federal de Santa Catarina, dicath@hotmail.com.

² Núcleo Ressacada de Pesquisas em Meio Ambiente, Universidade Federal de Santa Catarina, c.nunes@ufsc.br

³ Núcleo Ressacada de Pesquisas em Meio Ambiente, Universidade Federal de Santa Catarina, henry.corseuil@ufsc.br

INTRODUÇÃO

É significativo o número de áreas contaminadas por hidrocarbonetos derivados de petróleo, decorrente da sua abundância na natureza e ao seu volumoso uso como fonte energética (ANP, 2016; EPE, 2015; IEA, 2016). De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 2016), até setembro de 2016, já haviam sido confirmados mais de 532.000 incidentes de vazamentos de tanques de combustíveis derivados de petróleo nos EUA. Segundo dados da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), até dezembro de 2015, havia um total de 5.376 áreas contaminadas no estado de São Paulo. Deste total, os postos de combustíveis representam 74%, com 3.979 registros, seguido por atividades industriais com 917 registros (17%) e atividades de comércio com 278 registros (5%) (CETESB, 2016).

O aumento da consciência ambiental da sociedade, a preocupação com aspectos relacionados à saúde humana e as exigências cada vez maiores dos órgãos ambientais motivam a busca de soluções e ferramentas para a recuperação das áreas contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo. Dentre as soluções disponíveis para a recuperação destas áreas, está a aplicação de técnicas de remediação.

A técnica de remediação oxidação química *in situ*, do inglês, *In Situ Chemical Oxidation* (ISCO), constitui-se como uma das alternativas para a remediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo. A ISCO consiste na introdução de um agente químico com alto potencial de oxidação, o qual, através de processos e reações químicas exotérmicas e com o auxílio ou não de compostos catalisadores, reduz os contaminantes químicos a subprodutos menos nocivos ao ambiente, gás carbônico e água (ITRC, 2005; Siegrist *et al.*, 2011).

O uso da técnica de oxidação química para tratamento de águas subterrâneas contaminadas, data da segunda metade da década de 1980. À época a técnica consistia no bombeamento da água contaminada e posterior tratamento em reatores (*ex situ*). A evolução da técnica aumentou a sua eficiência e consequentemente aplicabilidade. Pesquisa realizada pelo IPT (2016) identificou o *know-how* de empresas de engenharia para aplicação de técnicas de remediação em áreas contaminadas. Do total de empresas entrevistadas 77% informaram já terem aplicado oxidação química. Em segundo lugar com 71% estão empatadas as técnicas de extração de vapores do solo, extração multifásica, *pump-and-treat* e barreiras hidráulicas.

Na conjuntura de remediação por oxidação química, os modelos matemáticos, que simulam o processo de transporte, transformação e interação contaminante e oxidante no meio subterrâneo, têm o potencial de auxiliar o analista na tomada de decisão técnico-econômica frente ao projeto, implementação e execução de projetos de remediação em áreas contaminadas (Cha e Borden, 2012; Miller e Valentine, 1995; Pech e Kahuda, 2005; West e Kueper, 2012).

O modelo matemático Solução Corretiva Baseada no Risco (SCBR) (Corseuil *et al.*, 2006) se estabelece como uma nova ferramenta no gerenciamento de áreas contaminadas, possibilitando ao usuário, dentre as diversas etapas de processo de gerenciamento, a simulação de técnicas de remediação.

Em virtude da importância do desenvolvimento e constante aperfeiçoamento do modelo SCBR, como ferramenta de suporte no processo de gerenciamento das áreas contaminadas e a significativa evolução do uso da técnica ISCO na remediação de áreas contaminadas por derivados de petróleo, este trabalho tem como objetivo avaliar a aplicabilidade do modelo matemático SCBR, na simulação da técnica de remediação ISCO, em um estudo de caso de posto de combustível com histórico de contaminação por hidrocarbonetos derivados de petróleo.

METODOLOGIA

Área de estudo

A área de estudo é um Posto de combustível, localizado no município de São Bernardo do Campo no estado de São Paulo (Figura 1). O Posto encontra-se em área de uso e ocupação mista, caracterizado pela presença de indústrias, comércios, serviços e residências. O Posto apresenta histórico de realização de trabalhos de investigação ambiental decorrentes da presença de contaminantes identificados nos compartimentos ambientais solo e água subterrânea, na sua área e no seu entorno, em concentrações acima da permitida nas legislações ambientais vigentes.

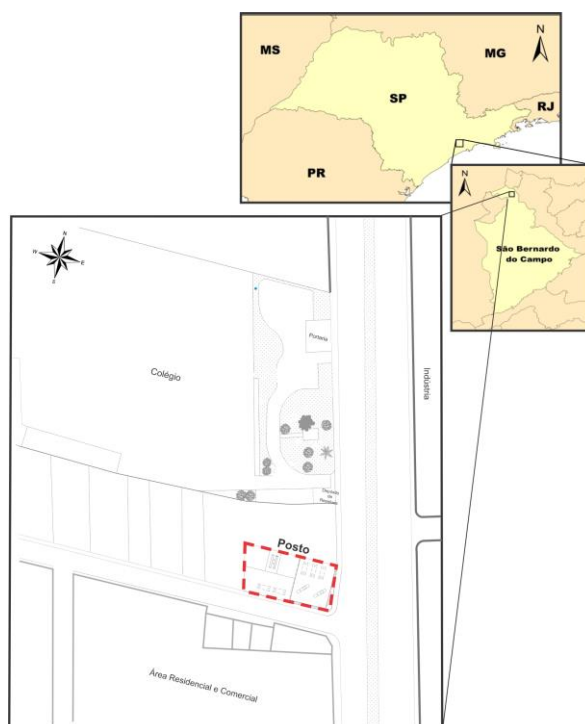


Figura 1 - Localização da área de estudo
Fonte: Adaptado de UFSC (2014)

Modelo matemático de estudo

O modelo objeto de estudo será o SCBR (Corseuil *et al.*, 2006). O modelo foi desenvolvido pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) em parceria com a Petrobras, motivado por estudos de campo e de laboratório, realizados pelo Núcleo Ressacada de Pesquisas em Meio Ambiente (REMA/UFSC) nas áreas experimentais da Fazenda Ressacada.

Inicialmente, o SCBR foi desenvolvido para avaliar os impactos na água subterrânea de eventuais derramamentos de combustíveis, incluindo o etanol. A partir de novas demandas da Petrobras o software evoluiu para uma importante ferramenta de apoio à tomada de decisão em ações preventivas e no gerenciamento ambiental de áreas contaminadas (Corseuil *et al.*, 2006).

O modelo possibilita, dentre as suas funcionalidades, simular o fluxo e o transporte de contaminantes na zona saturada e não saturada, realizar planos de amostragens de solos e águas subterrâneas, realizar avaliação de risco à saúde humana com a geração de mapas de risco, simular técnicas de remediação de aquíferos. No caso de contaminações por derramamentos de petróleo e derivados, o SCBR pode considerar a interferência do etanol sobre a biodegradação e a solubilidade dos hidrocarbonetos de petróleo (UFSC, 2015).

Modelo conceitual

O modelo conceitual da área de estudo será estruturado em: caracterização hidrogeológica, simulação e calibração do fluxo subterrâneo e cenário de contaminação, conforme orientações de ESTCP (2008) e Siegrist *et al.* (2011). Os dados e informações para a elaboração do modelo conceitual são provenientes dos relatórios de serviços ambientais realizados na área de estudo. Para os dados não presentes nos relatórios serão feitas estimativas e hipóteses com base na literatura.

Na caracterização hidrogeológica serão utilizados os valores de: condutividade hidráulica, porosidade efetiva, densidade do solo e fração de carbono orgânico, obtidos nos ensaios de campo, amostragem de solo e ensaios laboratoriais constantes nos relatórios dos estudos ambientais realizados na área de estudo (Tabela 1). Tais valores serão especializados no domínio de simulação de acordo com a localização do ponto de amostragem, caracterizando um meio poroso heterogêneo.

Tabela 1. Parâmetros físicos do solo e a condutividade hidráulica para caracterização hidrogeológica da área de estudo

Parâmetro	Ponto de amostragem	Valor
Condutividade hidráulica [cm.s ⁻¹]	PM-03	1,06 x 10 ⁻⁴
	PM-04	3,15 x 10 ⁻⁵
	PM-19	6,19 x 10 ⁻⁵
	PM-21	6,02 x 10 ⁻⁵
	PM-29	4,18 x 10 ⁻⁵
Porosidade efetiva [-]	Amostra Desconhecida	0,086
	FS-2A - PM20	0,046
Densidade do solo [kg.m ⁻³]	Amostra Desconhecida	1.150
Fração de carbono orgânico [-]	Amostra Desconhecida	0,045

Para a simulação do fluxo subterrâneo serão utilizados dados de carga hidráulica obtidos em uma mesma data de campanha de monitoramento, evitando assim a influência de eventos, sobre a variação das cargas hidráulicas ao longo do tempo. O aquífero será considerado livre e o escoamento se desenvolve em regime permanente (estado estacionário). Serão utilizados os dados de carga hidráulica que geraram o mapa potenciométrico de melhor calibração segundo o estudo de UFSC (2014), referente a campanha de 21/10/2013 com 42 poços de monitoramento com carga hidráulica medida. Nesta campanha, os valores de carga hidráulica variaram entre 779,49m (PM-36) e 784,08m (PM-05).

A condição de contorno que será adotada nos limites do domínio de simulação para avaliação do fluxo subterrâneo é a condição de Primeiro Tipo ou Dirichlet. Serão estabelecidos valores de carga hidráulica especificados em cada ponto de análise.

A calibração do fluxo subterrâneo será realizada análogo à UFSC (2014) e conforme recomendado pelas normas ASTM D5981 (2008) e ASTM D5490 (2008). Para a calibração do fluxo subterrâneo, os parâmetros hidrogeológicos de entrada no modelo SCBR, serão mantidos constante, sendo ajustados os domínios de simulação de maneira que os pontos de análise (valores de carga hidráulica) estejam o mais próximo possível das extremidades do domínio, considerando, portanto, a condição de contorno para a resolução numérica de suas equações. Para auxiliar na calibração, também será avaliado o refinamento da malha (volumes de controle) do domínio de simulação. A partir da análise residual, o modelo SCBR será considerado calibrado quando o

quociente entre desvio padrão dos resíduos e amplitude for inferior a 15%, conforme Anderson e Woessner (1992).

Será assumida a hipótese que a fonte de contaminação está localizada na zona saturada (ZS) do subsolo (Figura 2), portanto serão desconsiderados os processos de transformação de contaminantes na zona não saturada (ZNS). A simulação com a fonte na ZS, em contato direto com o lençol freático, simula o caso mais conservador, em que o contaminante localiza-se diretamente na interface com o nível do lençol, solubilizando mais rapidamente na água subterrânea e sem perda de massa de contaminante através dos processos de transporte e transformação que ocorrem na ZNS (Bedient *et al.*, 1999; Wiedemeier *et al.*, 1999)

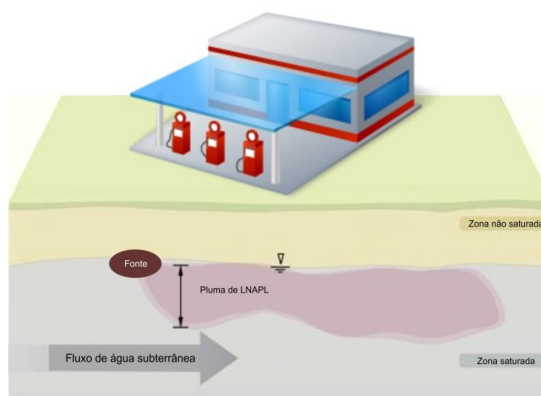


Figura 2 - Modelo conceitual da fonte de contaminação localizada na zona saturada do subsolo
Fonte: Adaptado de UFSC (2015)

Simulação da oxidação química

A simulação da oxidação química será realizada por meio do módulo de áreas reativas do modelo SCBR. As áreas reativas são regiões dentro do domínio de simulação em que se podem simular propriedades diferentes das estabelecidas para o restante do domínio de simulação. Estas propriedades diferenciadas são atribuídas aos volumes de controle (UFSC, 2015). Por meio das áreas reativas serão estabelecidos coeficientes de cinética de primeira ordem que simulem a depleção do oxidante ao longo do tempo e da oxidação do contaminante.

Decorrente do histórico de contaminação da área, dos resultados analíticos das campanhas de monitoramento de água subterrânea e do elevado potencial migratório em fase dissolvida e potencial carcinogênico à saúde humana (ATSDR, 2007; Schwarzenbach *et al.*, 2003; USEPA, 2002), o composto químico benzeno será selecionado como contaminante na simulação matemática da ISCO.

Os compostos oxidantes simulados serão o persulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Durante os trabalhos de investigação ambiental na área do posto, foram injetados 3.672 kg de massa de peróxido de hidrogênio a 12,5% em solução e 4.000 kg de massa de persulfato de sódio a 10% em solução.

De modo a possibilitar a implementação da ISCO no SCBR, será estabelecida a representação matemática das reações por meio de cinética de “pseudo-primeira” ordem (Miller e Valentine, 1995; Siegrist *et al.*, 2011; Yen *et al.*, 2011). De modo geral, a cinética das reações envolvidas na ISCO são do tipo de segunda ordem. A conversão em cinética de “pseudo-primeira” ordem ocorre ao assumir a hipótese de concentração de oxidante ou contaminante em excesso no meio subterrâneo, logo a concentração assumida será constante ao longo do tempo. A Equação 1, exemplifica a conversão da cinética da reação do oxidante em “pseudo-primeira” ordem.

$$\frac{dC_{\text{oxidante}}}{dt} = -k_2 C_{\text{cont}} C_{\text{oxidante}} \xrightarrow{C_{\text{cont}} = \text{cte.}} \frac{dC_{\text{oxidante}}}{dt} = -k C_{\text{oxidante}} \quad (1)$$

Onde C_{oxidante} é a concentração do oxidante; C_{cont} é a concentração do contaminante benzeno; $dC_{\text{oxidante}} \cdot dt^{-1}$ é a taxa de variação da concentração do oxidante no tempo; k_2 é o coeficiente de cinética de segunda ordem de depleção do oxidante; k é o coeficiente de “pseudo” primeira ordem, sendo igual ao produto do k_2 pela concentração molar do contaminante, visto que o mesmo está em excesso.

Os coeficientes de cinética serão estabelecidos com base nos estudos de Crimi e Taylor (2007), Siegrist *et al.* (2011), Yen *et al.* (2011).

Avaliação do modelo

A avaliação do modelo será realizada a partir da comparação dos comprimentos de pluma simulada e medida, com base nas respectivas concentrações (simuladas e medidas em campo). As concentrações medidas em campo são provenientes do histórico de monitoramentos analítico dos poços de monitoramento, na área do posto e seu entorno. Será avaliado o avanço longitudinal das plumas, no sentido preferencial do fluxo subterrâneo, ao longo do tempo. Para tanto serão estabelecidas distâncias, no sentido longitudinal da pluma, em relação a fonte de contaminação.

RESULTADOS ESPERADOS

Ao assumir cinética de primeira ordem na ISCO, presume-se que as simulações superestimem a depleção do oxidante pela NOD. A superestimação ocorre porque em uma reação de segunda ordem, a constante cinética “ k ” é dependente da concentração do oxidante. Assim, à medida que o oxidante é consumido, a taxa de oxidação de NOD diminuirá. Consequentemente para cinética de primeira ordem a simulação será conservadora na medida em que a superestimação da depleção dos oxidantes resulta em subestimar a oxidação dos contaminantes.

Espera-se, com os resultados das simulações, identificar a eficiência e limitações do SCBR na simulação da ISCO; especificar as configurações adequadas e propor recomendações para aperfeiçoar o modelo.

REFERÊNCIAS

- ANDERSON, M.P.; WOESSNER, W.W. (1992). *Applied Groundwater Modeling: Simulation Of Flow And Advective Transport*. Academic Press, Inc. New York, 381p.
- ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Ministério de Minas e Energia (2016). *Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis: 2016*. Rio de Janeiro.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D5490-93 (2008). *Standard Guide for Comparing Groundwater Flow Model Simulations to Site-Specific Information*, ASTM International, West Conshohocken, PA., 1993.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D5981-96 (2008). *Standard Guide for Calibrating a Groundwater Flow Model Application*, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- BEDIENT, P. B.; RIFAI, H. S.; NEWELL, C. J. *Ground Water Contamination: transport and remediation*. 2 ed. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1999. 604p.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY(2007).

Toxicological Profile For Benzene. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (2016). *Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo: Atividades - dezembro/2015*. Disponível em: <<http://areascontaminadas.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/45/2013/11/Mapa-de-atividade.pdf>>. Acesso em: 20 nov. 2016.

CHA, K. Y.; BORDEN, R. C (2012). *Impact of injection system design on ISCO performance with permanganate — mathematical modeling results*. Journal Of Contaminant Hydrology, [s.l.], v. 128, n. 1-4, p.33-46, fev. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jconhyd.2011.10.001>.

CORSEUIL, H. X.; SCHNEIDER, M. R.; ROSÁRIO, M.; MALISKA JR, M. (2006). *Solução Corretiva Baseada no Risco (SCBR): Modelo matemático de tomada de decisão para o gerenciamento ambiental de águas subterrâneas contaminadas*. In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 14, 2006, Curitiba. Anais do 14º Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. São Paulo: Associação Brasileira de Águas Subterrâneas.

CRIMI, M. L.; TAYLOR, J (2007). *Experimental Evaluation of Catalyzed Hydrogen Peroxide and Sodium Persulfate for Destruction of BTEX Contaminants*. Soil And Sediment Contamination, [s.l.], v. 16, n. 1, p.29-45, jan. 2007. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/15320380601077792>.

EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Ministério de Minas e Energia (2015). *Balanco Energético Nacional 2015 – Ano base 2014: Relatório Síntese*. Rio de Janeiro, 2015

ESTCP - ENVIRONMENTAL SECURITY TECHNOLOGY CERTIFICATION PROGRAM. (2008). *In Situ Chemical Oxidation for Remediation of Contaminated Ground Water: Summary Proceedings*, ISCO Technology Practices Workshop (ESTCP ER-0623), Colorado. 65 p.

IEA - INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (2016). Head Of Communication And Information Office. *Key world energy statistics: 2016*. France: Desk.

IPT - INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO (2016). *Panorama do setor de gerenciamento de áreas contaminadas no Brasil (“Panorama GAC”): Mapeamento da Cadeia de Gerenciamento de Áreas Contaminadas*. São Paulo. (IPT Publicação 3024).

ITRC - INTERSTATE TECHNOLOGY AND REGULATORY COUNCIL (2005). *Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater*. 2. Ed. Washington, DC: ITRC.

MILLER, C. M; VALENTINE, R. L (1995). *Hydrogen Peroxide Decomposition and Quinoline Degradation in the Presence of Aquifer Material*. Water Resource, Great Britain, v. 29, n. 10, p.2353-2359, fev.

PECH, P; KAHUDA, D (2005). *Mathematical Modeling Of In.Situ Chemical Oxidation With KMnO₄*. Scientia Agriculturae Bohemica, Prague, v. 4, n. 36, p.141-146.

SCHWARZENBACH, R.P.; GSCHWEND, P.M.; IMBODEN, D.M (2003). *Environmental Organic Chemistry*. 2ª Ed. Wiley Interscience. New York. 1313p.

SIEGRIST, R. L.; CRIMI, M.; SIMPKIN, T.J (2011). *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation*. SERDP and ESTCP Remediation Technology Monograph Series. Rice University. Houston.

UFSC - UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA (2014). Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas (REMAS). *Customização Das Unidades De Negócio Da Petrobras Com O Modelo Matemático SCBR: Posto De Serviços Gás Mil Ltda Br Distribuidora*. Florianópolis.

UFSC - UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA (2015). *SCBR – Solução Corretiva Baseada no Risco: Manual de Referências Técnicas*. Versão 3.1. Florianópolis. 125p.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2002). *Toxicological Review Of Benzene (noncancer effects): In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS)*. EPA/635/R-02/001F. Washington, DC.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2016). *Cleaning Up Underground Storage Tank (UST) Releases*. 2016. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ust/cleaning-underground-storage-tank-ust-releases>>. Acesso em: 10 dez. 2016.

WEST, M. R.; KUEPER, B. H (2012). *Numerical simulation of DNAPL source zone remediation with in situ chemical oxidation (ISCO)*. *Advances In Water Resources*, [s.l.], v. 44, p.126-139, ago. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.advwatres.2012.05.001>.

WIEDEMEIER, T.H.; RIFAI, H.S.; NEWELL, C.J., WILSON, J.T (1999). *Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface*. New York: John Wiley and Sons, Inc. 617p.

YEN, C.H.; CHEN, K.F.; KAO, C.M.; LIANG, S.H.; CHEN, T.Y (2012). *Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: Feasibility and comparison with common oxidants*. *Journal Of Hazardous Materials*, [s.l.], v. 186, n. 2-3, p.2097-2102, fev. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.129>.