

## INFLUÊNCIA DO ETANOL NA ESTIMATIVA DA IDADE DA FONTE EM ÁREAS IMPACTADAS POR COMBUSTÍVEIS COM USO DE MODELO MATEMÁTICO SCBR (SOLUÇÃO CORRETIVA BASEADA NO RISCO) – ESTUDO DE CASO

Victor Pedroso Curtarelli



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

Victor Pedroso Curtarelli

**INFLUÊNCIA DO ETANOL NA ESTIMATIVA DA IDADE DA  
FONTE EM ÁREAS IMPACTADAS POR COMBUSTÍVEIS COM  
USO DE MODELO MATEMÁTICSCBR (SOLUÇÃO CORRETIVA  
BASEADA NO RISCO) – ESTUDO DE CASO**

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

Orientado: Prof. Henry Xavier Corseuil

Coorientadora: Prof. Cristina Cardoso Nunes

Florianópolis, (SC).

Março/2017

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

Curtarelli, Victor

Influência do etanol na estimativa da idade da fonte em áreas impactadas por combustíveis com uso de modelo matemático SCBR (Solução Corretiva Baseada no Risco) : Estudo de caso / Victor Curtarelli ; orientador, Henry Xavier Corseuil ; coorientadora, Cristina Cardoso Nunes. - Florianópolis, SC, 2017.

163 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. Fluxo subterrâneo de água. 3. Compostos BTEX. 4. Idade da fonte. 5. Modelagem matemática. I. Xavier Corseuil, Henry. II. Cardoso Nunes, Cristina. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental. IV. Título.

## AGRADECIMENTOS

Enfim as coisas terminam, ou entram em uma nova volta nesta roda viva, e o sentimento no fim de tudo é de gratidão.

Aos membros do núcleo Ressacada de Pesquisa em Meio Ambiente (REMA) com os quais tive contato durante minhas passagens, em especial ao meu orientador Henry Xavier Corseuil pela oportunidade de desenvolver um trabalho na área que mais me identifico no curso. Também gostaria de agradecer a Karina Lopes Joussef pelas diversas oportunidades de trabalharmos juntos, e também à minha coorientadora Cristina Cardoso Nunes pelas oportunidades e grande apoio dado ao meu trabalho me conduzindo e aconselhando.

À minha mãe, pai e irmãos pelo conhecimento, sabedoria e inspiração.

Aos meus familiares e amigos que fazem parte da minha história.

Omertá.



*“A benção mina mãe, a benção meu pai  
A luta de vocês que hoje me fez um samurai  
Percebemos que o amor é forte, sempre sobressai  
E que somente quem pensa fora da casinha vai buscar. ”*

(Rael da Rima)



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

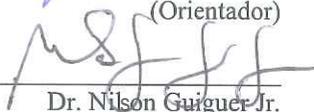
INFLUÊNCIA DO ETANOL NA ESTIMATIVA DA IDADE DA FONTE  
EM ÁREAS IMPACTADAS POR COMBUSTÍVEIS COM USO DE  
MODELO MATEMÁTICO SCBR (SOLUÇÃO CORRETIVA BASEADA  
NO RISCO) - ESTUDO DE CASO.

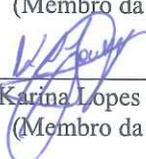
VICTOR PEDROSO CURTARELLI

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

BANCA EXAMINADORA:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil  
(Orientador)

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Nilson Guiguer Jr.  
(Membro da Banca)

  
\_\_\_\_\_  
Ms.c Karina Lopes Joussef  
(Membro da Banca)

FLORIANÓPOLIS, (SC)  
MARÇO/2017



**RESUMO:** A avaliação da idade da fonte em casos de contaminações ambientais é relevante em função de questões forenses e, neste escopo, o uso da modelagem matemática pode ser de grande valia, principalmente se for considerada a influência do etanol no transporte e transformação dos compostos orgânicos. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência do etanol na estimativa da idade da fonte em áreas impactadas por combustíveis derivados do petróleo, utilizando o modelo matemático SCBR, para um estudo de caso na área de Petróleo e Gás. As características hidrogeológicas da área de estudo serviram de base para a simulação do fluxo subterrâneo e o comprimento da pluma do benzeno, baseado em dados de campo, foi utilizado como critério para comparação com as plumas simuladas para cenários com e sem etanol. Para os cenários sem a presença de etanol foram simulados o Diesel e a Gasolina Pura, cujo volume de fonte para ambos foi de  $10\text{m}^3$ , com coeficiente de biodegradação para o benzeno de  $0,81\text{ a}^{-1}$ . Para os cenários com etanol, foram simulados os combustíveis Gasolina Brasileira (GB), Gasolina Pura (GP) e Diesel (D), sendo que para os combustíveis Diesel (D+E) e Gasolina Pura (GP +E), foi simulada também uma fonte de  $10\text{ m}^3$  de etanol juntamente com o volume de  $10\text{ m}^3$  do combustível fóssil, mantendo-se o mesmo coeficiente de biodegradação para o benzeno e utilizando-se a meia-vida de 1 ano para o etanol para os três cenários (GB, GP+E, D+E). Somente para os cenários com a presença de etanol (GB, GP+E, D+E) foi possível atingir o comprimento de pluma estimado em campo aos 16 anos após o derramamento. As concentrações de benzeno para a Gasolina Brasileira atingiram os valores quantificados para a solubilidade do composto com a influência do efeito cossolvência. Para os combustíveis D+E e GP+E, ainda que o comprimento de pluma do benzeno, com a presença de etanol, tenha sido equivalente ao comprimento de pluma do benzeno simulado no combustível GB, não foi possível identificar concentrações simuladas de benzeno que identificassem o efeito cossolvência. O modelo SCBR se mostrou apto para simular a influência do etanol na estimativa de fontes com combustíveis fósseis, recomendando-se a verificação no modelo numérico da forma de implementação da influência do etanol para os combustíveis como o Diesel e a Gasolina Pura.

**PALAVRAS-CHAVE:** Fluxo subterrâneo de água; compostos BTEX; etanol; idade da fonte; efeito cossolvência; modelagem matemática.



**ABSTRACT:** Source age evaluation in environmental contamination scenarios is useful to forensic issues and modeling could be the answer to the question, principally if it considers the influence of ethanol on the transport and transformation of the organic compounds. The objective of this study was to evaluate the influence of ethanol on source age estimative for areas contaminated by petroleum fuels, using SCBR model software, for a real case. Based on the area hydrogeologic parameters the groundwater flow was and benzene plume length were simulated, using real data of the area, used as standard criteria to compare with simulated benzene plumes data, with and without ethanol simulated together. In the scenarios without ethanol presence 10m<sup>3</sup> of Diesel (D) and 10m<sup>3</sup> of Gasoline (GP) were simulated, using benzene biodegradation coefficient 0,81a<sup>-1</sup>. In the scenarios with ethanol presence it was simulated three cases: one with 10m<sup>3</sup> of Brazilian Gasoline (GB), the second 10m<sup>3</sup> of Gasoline (G + E) and another of 10m<sup>3</sup> of Diesel (D + E), in the scenarios simulated for Gasoline and Diesel a 10m<sup>3</sup> ethanol source was also simulated together, using the same biodegradation coefficient for benzene and ethanol half-life of 1 year in the three scenarios (GB, GP + E and D + E). Only the scenarios with ethanol presence it was possible to reach the real plume length (camp estimated data) in the period of 16 years after the begging of contamination. Benzene concentrations reached the quantified values for the compound solubility in water considering the cosolvency effect in Brazilian Gasoline simulations. For GP + E and D + E, even that the benzene plume length with the ethanol presence was equivalent to GB it wasn't possible to identify simulated benzene concentrations that follows the cosolvency effect. SCBR model could simulate the ethanol influence to source estimative with fossil fuels, it is recommended to verify the implementation of the ethanol influence in the model (SCBR) for such others fuels, like Gasoline and Diesel.

**KEYWORDS:** Groundwater flow; BTEX compounds; ethanol; source age; cosolvency effect; modeling.



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação da influência dos processos de transporte (advecção e dispersão hidrodinâmica com sorção e biodegradação) sobre a concentração de um contaminante em sistema de fluxo unidimensional. ....	9
Figura 2: Processos físicos que causam a dispersão mecânica. ..	11
Figura 3: Derivação de tempo baseada nos dados históricos e na aproximação exponencial $R_b = 6,0 \exp(-0,308T)$ , onde T é o tempo em anos. ....	18
Figura 4: Concentração dissolvida de BTEX total e etanol no PM4 do experimento da atenuação natural monitorada. A concentração dos BTEX começa a diminuir após esgotamento de etanol, de forma acelerada. ....	19
Figura 5: Simulação de derramamento de 1000L de gasolina: $v=3\text{m/ano}$ com e sem influência do etanol. ....	20
Figura 6: Simulação de derramamento de 1000L de gasolina: $v=30\text{m/ano}$ com e sem influência do etanol. ....	20
Figura 7: Modelo (fluxograma) de transferência de massa da fonte, fase pura para a fase dissolvida. ....	25
Figura 8: Mapa de localização da área do posto Gás Mil. ....	31
Figura 9: Esquema ilustrativo da fonte de contaminação e transporte na zona saturada do solo. ....	41
Figura 10: Modelo conceitual da fonte de contaminação para interpolação. ....	43
Figura 11: Faixas de distância longitudinais (estabelecidas) ao sentido do fluxo subterrâneo para geração de curva distância da fonte ao longo do tempo. ....	49
Figura 12: Mapa potenciométrico para a área de estudo. ....	53
Figura 13: Mapa de condutividade hidráulica para a área de estudo. ....	55
Figura 14: Geometria da fonte. ....	59
Figura 15: Plumas de benzeno simuladas para idade de 18 anos ( $K_{\text{benzeno}}=0,81\text{ano}^{-1}$ ; $T_{1/2\text{etanol}}=1,0\text{ano}$ ) - $v = 4,74\text{ m/ano}$ próximo a fonte. ....	63
Figura 16: Plumas de benzeno simuladas (GB, GP e D) para idades de 5, 10 e 15 anos ( $K_{\text{benzeno}}=0,81\text{ano}^{-1}$ ; $T_{1/2\text{etanol}}=1,0\text{ano}$ ) - $v = 4,74\text{ m/ano}$ próximo a fonte. ....	65
Figura 17: Plumas de benzeno simuladas (GB, GP + E e D + E) para idades de 5, 10 e 15 anos ( $K_{\text{benzeno}}=0,81\text{ano}^{-1}$ ; $T_{1/2\text{etanol}}=1,0\text{ano}$ ) - $v = 4,74\text{ m/ano}$ próximo a fonte. ....	67

Figura 18: Comparação entre os comprimentos das plumas de benzeno simuladas sem etanol (a) e com etanol (b) ( $K_{\text{benzeno}}=0,81\text{ano}^{-1}$ ;  $T_{1/2\text{etanol}}=1,0\text{ano}$ ) -  $v = 4,74$  m/ano próximo a fonte. .... 69

Figura 19: Comparação entre as concentrações de benzeno sobre as fontes simuladas com etanol ( $K_{\text{benzeno}}=0,81\text{ano}^{-1}$ ;  $T_{1/2\text{etanol}}=1,0\text{ano}$ ) -  $v = 4,95$  m/ano. A partir de um inspetor de ponto na fonte. .... 73

Figura 20: Comparação entre as concentrações de etanol simuladas para etanol puro (hidratado) e para o etanol (anidro) na gasolina brasileira sobre a fonte ( $K_{\text{benzeno}}=0,81\text{ano}^{-1}$ ;  $T_{1/2\text{etanol}}=1,0\text{ano}$ ). .... 73

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades dos compostos BTEX. ....	6
Tabela 2: Propriedades físico-químicas do etanol. ....	7
Tabela 3: Processos envolvidos no metabolismo microbiano da matéria orgânica. ....	13
Tabela 4: Resumo dos principais efeitos do etanol em contaminações subsuperficiais. ....	15
Tabela 5: Comparação entre modelos matemáticos para a simulação do fluxo subterrâneo, transporte e transformação de solutos. .....	22
Tabela 6: Relação dos relatórios ambientais do posto Gás Mil. .	34
Tabela 7: Resumo das informações para o modelo conceitual do posto Gás Mil. ....	35
Tabela 8: Parâmetros físicos do solo e condutividades hidráulicas utilizados no estudo. ....	38
Tabela 9: Características do sistema subterrâneo de armazenamento de combustíveis do posto Gás Mil. ....	43
Tabela 10: Cenários de contaminação simulados com software SCBR. ....	44
Tabela 11: Composição do etanol. ....	45
Tabela 12: Composição da gasolina comum brasileira. ....	45
Tabela 13: Composição da gasolina pura. ....	45
Tabela 14: Composição do diesel. ....	46
Tabela 15: Faixas de distâncias longitudinais (estabelecidas) ao sentido de fluxo subterrâneo. ....	48
Tabela 16: Análise residual quantitativa dos valores de carga hidráulica medidos e simulados. ....	51
Tabela 17: Coordenadas dos vértices do contorno da fonte de contaminação (formato de inserção no modelo). ....	57
Tabela 18: Concentrações de benzeno medidas na área para faixas de distância 1 e 12 (5,00 e 68,45 m) nos anos de 2011, 2012 e 2013....	62
Tabela 19: Concentrações de solubilidade de benzeno com efeito da cossolvência do etanol. ....	70
Tabela 20: Dados de carga hidráulica para simulação do fluxo subterrâneo com o modelo SCBR para a data de 06/01/2012. ....	89
Tabela 22: Concentrações de benzeno medidas na área do posto Gás Mil por ano. ....	93
Tabela 21: Dados de entrada para interpolação do contorno da pluma de fase livre pelo software SURFER 12. ....	97

Tabela 23: Dados das medidas longitudinais por tempo para as plumas de combustível puro no ( $K_{\text{benzeno}}=0,81 \text{ ano}^{-1}$ ). .....	101
Tabela 24: Dados das medidas longitudinais por tempo para as plumas de combustível misturado à etanol ( $K_{\text{benzeno}} = 0,81 \text{ ano}^{-1}$ e $T_{1/2 \text{ etanol}} = 1 \text{ ano}$ ). .....	102
Tabela 25: Concentração x Tempo sobre a fonte, para as plumas simuladas de etanol hidratado e etanol (anidro) na gasolina brasileira. ....	113
Tabela 26: Concentração x Tempo sobre a fonte, para as plumas de benzeno simuladas de gasolina brasileira (GB), gasolina pura e diesel misturados a etanol (GP + E e D + E). .....	119

## SIGLAS

**ASTM** – American Standard 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

**EPA** – United States Environmental Protection Agency

**REMA** – Núcleo Ressacada de Pesquisas em Meio Ambiente

**SCBR** – Solução Corretiva Baseada no Risco

**SVOCs** - Compostos Orgânicos Semi-Voláteis

**VOCs** - Compostos Orgânicos Voláteis



## GLOSSÁRIO

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

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

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

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

**Fase Livre:** Ocorrência de substância ou produto imiscível, em fase separada da água.

**Fonte de Contaminação:** Local onde foi gerada a contaminação ou uma atividade potencialmente contaminadora.

**Gerenciamento de Áreas Contaminadas:** Conjunto de medidas tomadas como intuito de minimizar o risco proveniente da existência de áreas contaminadas, para a população e o meio ambiente.

**LNAPL:** Líquido de fase não aquosa menos denso que a água (sigla do inglês *Light Nonaqueous Phase Liquids*). Uma vez em contato com a zona saturada, este tipo de NAPL tende a permanecer na superfície do aquífero como uma fase flutuante imiscível à água.

**Modelos de transporte de contaminação:** Utilizados para estimar futuras concentrações em pontos de exposição contaminados, não contaminados ou em pontos onde não existem dados de monitoramento.

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

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

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

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

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

# Sumário

1	Introdução .....	1
2	OBJETIVOS.....	3
2.1	Objetivo geral.....	3
2.2	Objetivos específicos.....	3
3	Revisão bibliográfica .....	5
3.1	Contaminação em postos de combustíveis.....	5
3.2	Transporte e transformação de contaminantes .....	8
3.2.1	Advecção.....	9
3.2.2	Dispersão hidrodinâmica .....	10
3.2.3	Sorção e retardo .....	12
3.2.4	Biodegradação .....	13
3.3	Influência do etanol no comportamento dos compostos monoaromáticos BTEX .....	15
3.4	A importância da estimativa da idade da fonte de contaminação 16	
3.5	Modelos de transporte e transformação .....	21
3.5.1	Modelo matemático SCBR .....	22
3.5.2	FEFLOW .....	27
3.5.3	MODFLOW .....	27
4	Metodologia.....	29
4.1	seleção do estudo de caso .....	29
4.1.1	Local .....	30
4.1.2	Georreferenciamento .....	33
4.1.3	Modelo conceitual para o fluxo subterrâneo .....	33
4.2	Simulação do fluxo subterrâneo .....	37
4.3	Transporte e transformação de contaminantes .....	40
4.3.1	Geometria da fonte.....	41
4.3.2	Inserção dos produtos no SCBR e cenários simulados....	43
5	Resultados.....	51
5.1	Calibração do modelo SCBR .....	51
5.2	Fluxo subterrâneo .....	51

5.3	Geometria da fonte .....	57
5.4	Influência do etanol na pluma de benzeno para os cenários de contaminação .....	61
6	Conclusão .....	75
7	Recomendações .....	77
8	Referências bibliográficas .....	79
	Anexo A – Dados de entrada do fluxo .....	87
	Anexo B – Concentrações de benzeno medidas na área .....	91
	Apêndice A – Dados de entrada da geometria da fonte .....	95
	Apêndice B – Distâncias x tempo das plumas simuladas .....	99
	Apêndice C – Resultados da saída do simulador do modeloSCBR para o calculo das concentrações de benzeno e etanol na fonte.....	105
	Apêndice D – Concentração x tempo da plumas simuladas .....	111

# 1 INTRODUÇÃO

O uso do petróleo e seus derivados vêm sendo difundido de forma global desde o período da segunda revolução industrial (1850 a 1945), sendo que os hidrocarbonetos derivados de petróleo representam um dos mais importantes grupos de compostos químicos devido à sua abundância natural.

O intenso uso como fonte de energia primária, além de seu potencial risco à saúde humana e ao ambiente, vem se tornando uma grande preocupação ambiental. Um dos principais problemas envolvendo derivados de petróleo está relacionado à poluição dos recursos hídricos e à contaminação de aquíferos que são usados como fonte de abastecimento de água para consumo humano (FUNASA, 2004).

A liberação dos derivados de petróleo ocorre geralmente durante o transporte e estocagem destes produtos, por meio de vazamentos em tanques de armazenamento (subterrâneos e superficiais) e oleodutos (TESTA & WINEGARDNER, 2000).

Segundo dados oficiais (CETESB, 2015) há no Estado de São Paulo um total 5148 áreas contaminadas, incluindo as áreas investigadas, confirmadas, reabilitadas ou em processo de reabilitação, sendo 3825 correspondentes à postos de combustíveis. Porém, estes dados podem ser muito maiores devido à ocasional omissão e/ou desconhecimento de novos casos.

No Brasil, o percentual (v/v) de etanol na gasolina é de 27% (MAPA, 2015), sendo que sua presença pode acarretar na formação da pluma dissolvida do contaminante no meio subterrâneo, e presença do efeito denominado cossolvência (CORSEUIL, KAIPPER, & FERNANDES, 2004). Este efeito é responsável pela maior solubilidade dos compostos monoaromáticos na fase aquosa, transportando-os de forma mais fácil e rápida os presentes nos combustíveis derivados do petróleo (gasolina, diesel).

Os compostos da gasolina mais importantes para este estudo são os hidrocarbonetos aromáticos, compostos estes que possuem alto potencial de risco à saúde humana, formados por anéis aromáticos (anéis de benzeno), que consistem em um ciclo plano com seis átomos de carbono ligados entre si por ligações ressonantes, isto é, ligações duplas e simples alternadas.

Com o objetivo de contribuir na busca de soluções em casos de vazamentos com gasolina e etanol, aplicada a ambientes aquáticos subterrâneos, em 2001, o REMA desenvolveu o modelo matemático

SCBR (Solução Corretiva Baseada no Risco) em parceria com a ESSS (*Engineering Simulation and Scientific Software*) e financiado pela PETROBRÁS. Hoje, além das simulações de transporte e transformação de contaminantes na água subterrânea (fase dissolvida), com destaque para o efeito de cossolvência, o modelo SCBR é um modelo focado no gerenciamento de áreas impactadas. Em comparação com outros softwares de avaliação de risco, o SCBR se destaca pela geração de mapas 2D de risco à saúde humana, considerando a heterogeneidade do aquífero, e possibilitando a fácil visualização de regiões críticas para o gerenciamento das áreas contaminadas. Além disso, o modelo SCBR possui como diferencial o acoplamento de diversas ferramentas de gerenciamento de áreas contaminadas, desde mapas de fluxo subterrâneo até a elaboração de planos de amostragem.

A importância deste trabalho está aplicação do modelo SCBR para avaliação da influência do etanol na estimativa da idade da fonte de contaminação para vazamentos de combustíveis em casos reais. Destaca-se nesta abordagem o trabalho de Muller (2013), que teve como objetivo demonstrar a potencialidade do modelo SCBR como ferramenta para a previsão da idade da fonte de derramamentos de gasolina e etanol para investigações jurídicas a partir de dados de experimento de campo do REMA (Núcleo Ressacada de Pesquisas em Meio Ambiente) situado no campus sul da UFSC.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral **avaliar a influência do etanol na estimativa da idade da fonte em áreas impactadas por combustíveis derivados do petróleo utilizando o modelo matemático SCBR a partir de um estudo de caso** na área de Petróleo e Gás.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Avaliar o comprimento de pluma do benzeno, com o modelo SCBR, para os combustíveis presentes na área impactada com e sem a presença de etanol;
- b) Comparar as simulações de benzeno para os combustíveis presentes na área, para os cenários com e sem etanol, com os dados de campo do estudo de caso na área de Petróleo e Gás;
- c) Avaliar a influência do etanol sobre as concentrações do benzeno para os combustíveis simulados.



### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 CONTAMINAÇÃO EM POSTOS DE COMBUSTÍVEIS**

Os combustíveis derivados de petróleo são formados por uma mistura complexa de compostos orgânicos, em sua maior parte classificados como compostos alifáticos (butano, penteno, octano) ou aromáticos. Os compostos aromáticos incluem constituintes como o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno e os xilenos, conhecidos como BTEX.

A infiltração em ambientes subterrâneos dessas substâncias orgânicas através de derramamentos é uma preocupação quanto à segurança e proteção ambiental. Produtos como a gasolina pura, gasolina brasileira (27% v/v de etanol, MAPA, 2015) diesel e outros produtos químicos que possuem alto potencial de impacto ambiental, uma vez que derramados em solo podem atingir lençóis freáticos impossibilitando o uso de corpos hídricos subterrâneos.

Dentre os compostos presentes nos combustíveis derivados de petróleo os de maior relevância para estudos na área ambiental são os hidrocarbonetos monoaromáticos chamados de BTEX, compostos com maior solubilidade em água, que podem atingir facilmente a água subterrânea, além de serem substâncias tóxicas e até carcinogênicas, como exemplo o benzeno. A Tabela 1 apresenta as principais propriedades dos compostos BTEX.

**Tabela 1:** Propriedades dos compostos BTEX.

Propriedades	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	o-xileno	m-xileno	p-xileno
<b>Fórmula</b>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>			
<b>Massa específica (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0,88	0,86	0,86	0,88	0,86	0,86
<b>Peso Molecular (g/mol)</b>	78	92	110	110	110	110
<sup>1</sup> <b>Koc (L/Kg)</b>	61,7	140	204	382,9	382,9	382,9
<sup>2</sup> <b>LogKow (-)</b>	2,1	2,7	3,2	3,2	3,1	3,2
<b>Solubilidade em água (mg/L) 20°C</b>	1800	530	170	180	160	160
<b>Pressão de vapor</b>	95,0	28,0	9,6	6,6	8,3	8,8
<sup>3</sup> <b>HLC (atm·m<sup>3</sup>/mol)</b>	0,006	0,007	0,008	0,005	0,007	0,007
<sup>4</sup> <b>CMP (µg/L)</b>	5	170	180		300	

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

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

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

<sup>4</sup>CMP = Concentração máxima permitida (Portaria 518 do Ministério da Saúde)

Fonte: (CETESB, 2013; USEPA, 2014)

Além dos combustíveis derivados de petróleo, o etanol (anidro) é utilizado na mistura de gasolina automotiva brasileira como aditivo oxigenado contendo 27% (v/v) (MAPA, 2015) e na forma hidratada como combustível em todo o Brasil. Em áreas contaminadas na subsuperfície com a presença de etanol, o mesmo pode ser degradado sob condições aeróbias e anaeróbias de forma muito mais rápida que os compostos BTEX, aparentemente devido a uma inibição catabólica que os micro-organismos sofrem quando há substrato mais facilmente degradável em altas concentrações (CHAPELLE, 2001; LOVANH, HUNT, & ALVAREZ, 2002). As principais propriedades físico-químicas do etanol são mostradas na Tabela 2.

**Tabela 2:** Propriedades físico-químicas do etanol.

<b>Fórmula</b>	<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O</b>
<b>Massa específica (g/cm<sup>3</sup>)</b>	0,789
<b>Peso molecular (g/mol)</b>	46,1
<b>Koc (L/Kg)</b>	1,19
<b>LogKow (-)</b>	-0,002
<b>Solubilidade em água (mg/L) 20°C</b>	789000
<b>Pressão de vapor</b>	59,3
<b>HLC [(mg/L)/(mg/L)]</b>	2,04E-40
<b>CMP (µg/L)</b>	-

Fonte: (USEPA, 2014).

Segundo dados contidos no anuário estatístico sobre petróleo, gás natural e biocombustíveis da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2015), no final de 2014 havia no país 291 bases de distribuição de combustíveis líquidos e 39.763 postos revendedores de derivados de petróleo e etanol que operavam de forma autorizada pela agência. Segundo essa mesma fonte a capacidade nominal de armazenamento das distribuidoras chegava a 3,5 milhões de m<sup>3</sup> para derivados de petróleo e 657,5 mil m<sup>3</sup> para bases de distribuição de etanol.

Durante as últimas décadas, a frequência de acidentes ambientais, envolvendo a contaminação de aquíferos por hidrocarbonetos de petróleo no mundo todo, se elevou. Segundo a Agência de Proteção Ambiental Americana (U.S. EPA) 35% dos tanques subterrâneos de armazenamento de combustíveis nos Estados Unidos da América (EUA) apresentam vazamentos, nos quais semanalmente, mais de mil novos vazamentos são encontrados (BRATBERG & HOPKINS, 1995). Esta problemática quanto a derramamentos a partir de tanques de armazenamento de combustíveis tem se tornado uma preocupação mundial constante, inclusive no Brasil (CORSEUIL & MARINS, 1997).

Segundo dados da Relação de Áreas Contaminadas da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2015), somente no estado de São Paulo foi registrado um total de 5.376 casos de áreas contaminadas, sendo aproximadamente 75% em postos de distribuição de combustíveis (3979). Deste total, 1.067 casos eram de áreas contaminadas sob investigação, 617, com risco à saúde humana confirmado, 1.617 em

processo de remediação e, por último, 680 casos reabilitados para o uso declarado. Destaca-se que este quantitativo se refere somente às áreas investigadas pela CETESB.

Tendo em vista esta problemática, muitos esforços têm sido feitos para melhor entender os processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem no subsolo e na água subterrânea, com o intuito de entender o transporte e transformação de contaminantes no ambiente subterrâneo.

### 3.2 TRANSPORTE E TRANSFORMAÇÃO DE CONTAMINANTES

Segundo Bedient et al. (1999) aquíferos são formações geológicas permeáveis que possuem águas saturando seus poros, suficiente para servir para abastecimento de consumo. Esta água subterrânea pode se mover, na zona saturada, através de poros ou vazios originais da rocha, caracterizando o que é chamado como porosidade primária, ou através de fissuras e cavidades desenvolvidas após a formação do aquífero, através de sua dissolução. Esta porosidade primária geralmente ocorre em rochas sedimentares (com exceção de algumas rochas vulcânicas), dando origem aos aquíferos porosos (FETTER, 1994). Os aquíferos livres, também chamados de freáticos, são aquíferos que possuem superfície livre de confinamento, apresentando equilíbrio com a pressão atmosférica e recarga direta, tendo seu nível influenciado principalmente pela frequência e intensidade de chuvas na bacia hidrográfica. Este tipo de aquífero é o mais explorado pelo ser humano, sendo também os que mais apresentam problemas de contaminação (BORGHETTI, BORGHETTI, & ROSA FILHO, 2004).

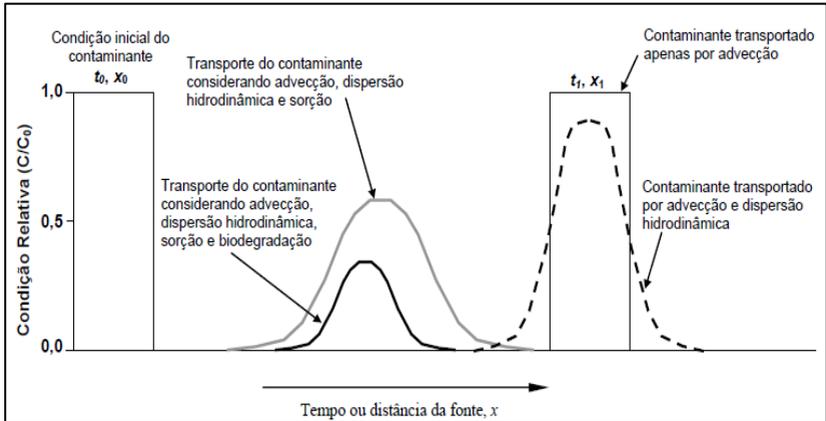
Para o controle da migração dos contaminantes em águas subterrâneas geralmente são considerados quatro tipos de processos: advecção, dispersão, adsorção e retardo, e transformações químicas ou biológicas. Estes processos podem ser expressos em função do tempo e/ou espaço, podendo ser representado matematicamente pela seguinte equação (DOMENICO e SCHWARTZ, 1998):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{R} \left[ D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} - \lambda C \right] \quad \text{Equação 3.1}$$

Onde:  $C$  é a concentração de um contaminante dissolvido [M/L<sup>3</sup>];  $t$  é o tempo [T];  $D_x$  é a dispersão hidrodinâmica [L<sup>2</sup>/T];  $v_x$  é a velocidade da água subterrânea [L/T];  $x$  é a distância ao longo do caminho do fluxo subterrâneo [L];  $\lambda$  o coeficiente de biodegradação [1/T]; e  $R$  o coeficiente

de retardo [-]. A Figura 1 ilustra os efeitos dos processos que influenciam no transporte e transformação dos contaminantes no subsolo.

Todos estes processos que serão descritos a seguir com mais detalhes, regem a migração dos compostos na matriz do aquífero, além de sofrerem grandes influências da composição do produto despejado no solo, principalmente se ele possuir etanol dissolvido a ele, favorecendo o efeito conhecido como cossolvência.



**Figura 1:** Representação da influência dos processos de transporte (advecção e dispersão hidrodinâmica com sorção e biodegradação) sobre a concentração de um contaminante em sistema de fluxo unidimensional. Fonte: adaptado de *WIEDMEIER et al (1999)*.

### 3.2.1 ADVECCÃO

O processo de transporte de um soluto através do fluxo de água subterrânea, na velocidade intersticial do meio poroso, é conhecido como advecção. Este processo de transporte depende das propriedades do aquífero, tais como: porosidade efetiva ( $\eta_e$ ), gradiente hidráulico ( $dh/dL$ ) e condutividade hidráulica ( $K$ ) (BENDIENT, RIFAI, & NEWELL, 1999). Este tipo de processo pode ser observado nas equações a seguir:

$$v_x = \frac{K}{\eta_e} \frac{dh}{dL} \quad \text{Equação 3.2}$$

Onde a componente unidimensional para representar o transporte advectivo pode ser descrita por:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v_x \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{Equação 3.3}$$

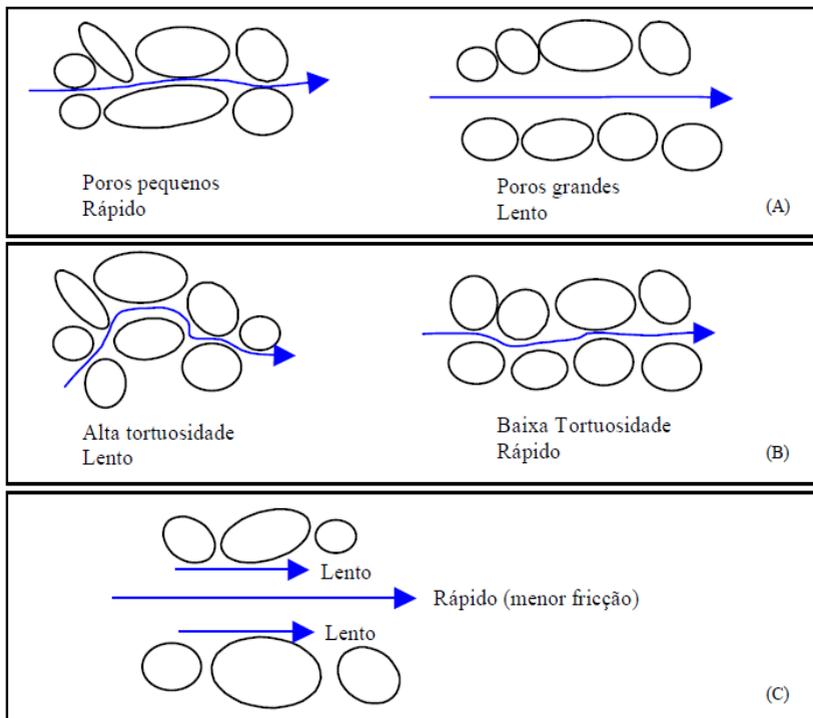
Onde:  $\frac{\partial c}{\partial t}$  é a variação da concentração de um contaminante pela variação de tempo [M/L<sup>3</sup>.T];  $\frac{\partial c}{\partial x}$  é a variação da concentração de um contaminante na direção do eixo unidimensional x ao longo do fluxo [M/L<sup>3</sup>.L]; e  $v_x$  a componente de velocidade da água subterrânea.

### 3.2.2 DISPERSÃO HIDRODINÂMICA

Segundo Mackay et al (1985) a dispersão hidrodinâmica é o processo pelo qual uma pluma de contaminante espalha-se em direções que são longitudinais e transversais à direção do fluxo. A dispersão hidrodinâmica se divide em dispersão mecânica e difusão molecular, importantes para a diluição dos contaminantes dissolvidos em águas subterrâneas.

A mistura devido às variações locais de velocidade são conhecidas como dispersão mecânica, processo advectivo e não químico, influenciada pelas variações de velocidades através de poros de vários tamanhos, pelo comprimento variável dos caminhos que a água pode percorrer e pela fricção variável dentro dos poros individualmente (FETTER, 1994), como pode ser observado na Figura 2. A dispersão mecânica é produto entre a dispersividade longitudinal ( $\alpha_x$ ) e a velocidade da água subterrânea na direção do fluxo ( $v_x$ ), conforme equação:

$$\text{Dispersão mecânica} = \alpha_x \cdot v_x \quad \text{Equação 3.4}$$



**Figura 2:** Processos físicos que causam a dispersão mecânica.

Fonte: adaptado de *WIEDEMEIER et al (1995)*.

A difusão é o processo molecular do transporte de massa em que o soluto se move de uma área de alta concentração para outras áreas de concentrações menores. Este processo é resultado do movimento molecular translacional, vibracional e rotacional do contaminante no meio líquido (SCHNOOR, 1995). Esta difusão molecular pode ser descrita pelas 1ª e 2ª Leis de Fick, aplicáveis para o fluxo difusivo de um contaminante em condições de estado estacionário e fluxo unidimensional, onde a 1ª lei é dada por:

$$F = -D \frac{dC}{dx} \quad \text{Equação 3.5}$$

Onde:  $F$  é o fluxo de massa do soluto por unidade de área e de tempo [ $M/L^2.T$ ];  $D$  é o coeficiente de difusão [-];  $C$  é a concentração do contaminante [ $M/L^3$ ]; e  $\frac{dC}{dx}$  a variação da concentração pela variação da

distância no eixo x (gradiente da concentração do contaminante) [M/L<sup>3</sup>.L]. O sinal negativo indica a movimentação de zonas de maiores concentrações para zonas de menores concentrações.

### 3.2.3 SORÇÃO E RETARDO

A sorção é conhecida como o processo pelo qual há transferência de fase no qual um soluto se associa com a fase sólida de um determinado meio. Por causa de suas estruturas apolares, hidrocarbonetos apresentam sorção pelo processo de ligações hidrofóbicas com material orgânico no solo, ou seja, quando a matriz do aquífero é menos polar do que a molécula da água, como ocorre na maioria dos casos, ter um forte potencial do contaminante ser sorvido na superfície da matriz do aquífero (SCHWARZENBACH, GSCHWEND, & IMBODEN, 2003).

O modelo frequentemente utilizado para descrever a sorção de compostos orgânicos voláteis em solos é a isoterma de Freundlich, representada pela equação 3.6 (CARMO, LAKHWINDER, & MICHAEL, 2000):

$$C_s = k_d C_w^n \quad \text{Equação 3.6}$$

Onde:  $C_s$  é a concentração do contaminante sorvido na matriz do aquífero [M/L<sup>3</sup>];  $k_d$  é o coeficiente de distribuição [-];  $C_w^n$  é a concentração que permanece em solução [M/L<sup>3</sup>]; e  $n$  é o expoente de Freundlich que indica o grau de desvio da linearidade da isoterma, para condições lineares  $n = 1$ .

A sorção tem como resultado o retardo do contaminante em relação à velocidade média do fluxo advectivo e na redução das concentrações dos BTEX na água subterrânea. Segundo Schnoor (1995) o coeficiente de retardo para a sorção linear é determinado a partir do coeficiente de distribuição, usando-se a relação:

$$R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{\eta_e} \quad \text{Equação 3.7}$$

Onde:  $R$  é o coeficiente de retardo adimensional [-];  $\rho_b$  é a densidade do aquífero [M/L<sup>3</sup>];  $K_d$  o coeficiente de distribuição ( $K_d = C_s/C_w^n$ ) [-]; e  $\eta_e$  a porosidade efetiva [-]. Tendo em vista que o coeficiente  $K_d$  pode ser expresso em função do produto do coeficiente de sorção (Koc) pela fração de matéria orgânica (foc).

### 3.2.4 BIODEGRADAÇÃO

Biodegradação é um termo frequentemente utilizado para nomear diversos processos microbiológicos, onde microrganismos transformam os contaminantes orgânicos em produtos metabólicos. Estas transformações dependem das características hidrodinâmicas, geoquímicas, da população microbiana e das propriedades do contaminantes (CORSEUIL & WEBER, 1994).

Os compostos BTEX são biodegradáveis em condições aeróbias, dependendo da disponibilidade de receptores de elétrons (Tabela 3). O processo de metabolização de compostos orgânicos que utilizam o oxigênio como receptor final de elétrons é chamado de respiração aeróbia. Os produtos da respiração aeróbia são o dióxido de carbono, a água e o crescimento da biomassa celular. Na ausência de oxigênio, o processo chama-se respiração anaeróbia. Os subprodutos da respiração anaeróbia são: nitrogênio gasoso, ácido sulfídrico, ferro ferroso e metano, dependendo do receptor de elétrons utilizado (CHAPELLE, 2001).

Segundo Bedient et al (1999) em resumo, para que a biodegradação ocorra são necessários seis requisitos básicos:

- a) Presença de micro-organismos capacitados a degradar;
- b) Fonte de energia;
- c) Fonte de carbono;
- d) Presença de receptores de elétrons ( $O_2$ ,  $NO_3^-$ ,  $CO_2$ , dentre outros);
- e) Macro e micronutrientes (nitrogênio, fósforo, cálcio, etc);
- f) Condições ambientais aceitáveis que não inibam o crescimento microbiano (temperatura, pH, salinidade, etc).

**Tabela 3:** Processos envolvidos no metabolismo microbiano da matéria orgânica.

Processo	Aceptor de elétrons	Produtos metabólicos
<b>Resp. aeróbia</b>	$O_2$	$CO_2$ e $H_2O$
<b>Desnitrificação</b>	$NO_3^-$	$CO_2$ e $N_2$
<b>Redução de ferro</b>	$Fe^{3+}$	$CO_2$ e $Fe^{3+}$
<b>Redução de sulfato</b>	$SO_4^{2-}$	$CO_2$ e $H_2S$
<b>Metanogênese</b>	$CO_2$	$CO_2$ e $CH_4$

FONTE: adaptado WIEDEMEIER (1995).

### **Coefficiente de decaimento e meia vida**

A cinética de biodegradação dos compostos de BTEX em aquíferos usualmente empregada é a concepção da cinética de primeira ordem (NIELSEN et al, 1996; RASHID & KALUARACHCHI, 1999). A cinética de primeira ordem é assim representada por que geralmente não é o processo biológico que determina a velocidade da reação, mas, sim, a limitação de transporte de massa de contaminantes (ex.: benzeno), de nutrientes (ex.: nitrogênio e fósforo) e aceptores de elétrons (ex.: oxigênio). A cinética de primeira ordem pode ser representada por:

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad \text{Equação 3.8}$$

Onde:  $\frac{dC}{dt}$  é a velocidade de decaimento do soluto (contaminante) [M/L<sup>3</sup>.T];  $C$  a concentração do contaminante [M/L<sup>3</sup>]; e  $k$  o coeficiente de biodegradação (decaimento) de primeira ordem [1/T]. O sinal de negativo significa decaimento da massa do soluto. Obtendo-se  $k$  da equação 8, pode-se escrever:

$$\frac{C}{C_0} = e^{-kt} \quad \text{Equação 3.9}$$

Onde:  $C_0$  é a concentração inicial [M/L<sup>3</sup>]; e através do gráfico  $\ln(C)$  por tempo obtém-se uma reta, cujo coeficiente angular corresponde ao coeficiente de biodegradação  $k$  (CHAPRA, 1997).

As taxas de degradação de primeira ordem são, por muitas vezes, expressas em relação ao tempo de meia vida do composto. O tempo de meia vida é o tempo necessário para que a concentração do composto caia pela metade, conforme equação:

$$T_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} \quad \text{Equação 3.10}$$

Onde  $T_{\frac{1}{2}}$  é o tempo de meia vida [T]; e  $k$  o coeficiente de biodegradação de primeira ordem [1/T].

### 3.3 INFLUÊNCIA DO ETANOL NO COMPORTAMENTO DOS COMPOSTOS MONOAROMÁTICOS BTEX

O Núcleo Ressacada de Pesquisa em Meio Ambiente (REMA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), desde 1994, realiza pesquisas sobre a influência do etanol no transporte e transformação de combustíveis no meio subterrâneo. A Tabela 4 abaixo descreve brevemente os efeitos da influência do etanol em derramamentos subsuperficiais.

**Tabela 4:** Resumo dos principais efeitos do etanol em contaminações subsuperficiais.

Efeitos	Consequências
Cossolvência	Aumento da concentração de hidrocarbonetos tóxicos na água subterrânea.
Redução da sorção dos hidrocarbonetos na fase dissolvida	Diminuição do retardo e incremento na taxa de transporte dos hidrocarbonetos com a água subterrânea.
Redução da tensão interfacial <sup>1</sup> LNAPL-água e força capilar	Alteração da distribuição do LNAPL na zona não saturada. Diminuição da espessura do LNAPL na franja capilar e aumento do espalhamento horizontal.
Limitação da biodegradação	Degradação preferencial do etanol em relação aos hidrocarbonetos e aumento da extensão das plumas de contaminação.

<sup>1</sup> A tensão interfacial é definida como a força de atração entre as moléculas na interface composto orgânico – água.

Fonte: adaptado (SCHNEIDER, 2005).

Assim, é esperado que o etanol aumente a concentração aquosa dos compostos BTEX em aquíferos quando há um derramamento da mistura de combustível derivado de petróleo e etanol em ambiente subterrâneo. Além disso, a presença do etanol pode reduzir o fator de retardo e o coeficiente de sorção dos constituintes do combustível derramado no

ambiente subterrâneo e, conseqüentemente, aumentar a migração dos hidrocarbonetos aromáticos na zona saturada (CHEN, RAO, & DELFINO, 1997b). A capacidade do etanol de agir como cossolvente, isto é, aumentar a solubilidade aquosa dos BTEX, ocorre quando sua fração volumétrica na fase aquosa é superior a 10 (POWERS et al., 2001; CORSEUIL et al., 2004). Em casos de derramamentos de gasolina com etanol, o etanol é preferencialmente biodegradado, podendo resultar em uma inicial inibição da atenuação natural dos compostos BTEX em águas subterrâneas impactadas por biocombustíveis. Alguns estudos de laboratório e de campo demonstram como a presença do etanol impacta negativamente a degradação biológica de hidrocarbonetos de petróleo, tais como BTEX, especialmente em condições metanogênicas (CORSEUIL et al, 1998; POWERS et al, 2001).

Mackay et al. (2006) demonstram que após o consumo do etanol, a massa microbiana pode aumentar significativamente de forma que quando o etanol chega a níveis abaixo da concentração limitante na biodegradação dos BTEX, a população microbiana foi aumentada a níveis maiores que quando no início do derramamento Corseuil et al (2011) advertem que o efeito inibitório do etanol pode ultrapassar o período em que ele estiver presente na área, pois na sua degradação o etanol se transforma em acetatos e metano que podem limitar a degradação dos BTEX por efeito inibitório de bactérias no subsolo. Desta maneira, nos lugares impactados por biocombustíveis é importante que o monitoramento de acetato e metano seja realizado junto com o monitoramento dos BTEX, pois ambos são indicativos de que a biodegradação está ocorrendo e podem constituir informação importante na modelagem do comportamento dos BTEX. Estas considerações são relevantes para avaliação da idade da fonte, monitoramento e intervenções de remediação, ou investigações ambientais e forenses.

### **3.4 A IMPORTÂNCIA DA ESTIMATIVA DA IDADE DA FONTE DE CONTAMINAÇÃO**

A estimativa da idade da fonte de contaminação tem grande importância na tomada de decisões para intervenções de remediação na área contaminada, além de auxiliar em casos de investigações forenses para determinação de culpabilidade da contaminação ambiental.

Segundo Murphy (2007), como consequência do uso extensivo do petróleo na economia mundial, a frequência de derramamentos e a natureza tóxica de alguns de seus componentes, o petróleo é um assunto frequente da ciência ambiental forense. Sob a perspectiva litigiosa, as

primeiras questões que geralmente devem ser respondidas são a respeito da determinação da idade e quais as fontes de contaminação. Outras questões que também podem ser abordadas são: os responsáveis, a contribuição de cada um e os danos causados aos recursos naturais e à saúde humana, dentre outros (WANG, 2008; OWENS, TAYLOR, & PARKER-HALL, 2007).

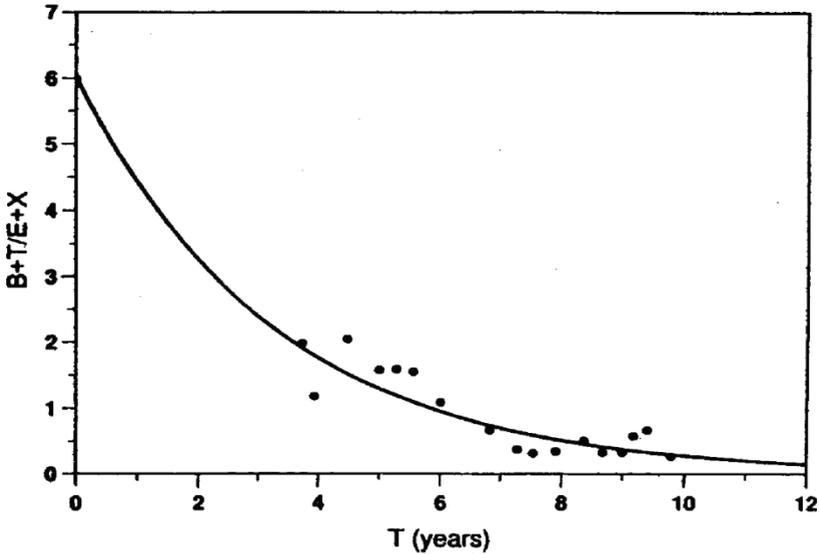
Esta problemática levou ao estudo de metodologias para estimar a idade de fontes em casos de derramamentos de combustíveis em aquíferos.

A seguir, apresentamos duas abordagens para a estimativa da idade da fonte. A primeira abordagem que não leva em consideração a presença do etanol no combustível, e a segunda que apresenta a sua influência na idade da fonte.

O método de decaimento dos compostos BTEX através da curva Rb foi desenvolvido por Kaplan et al (1996, 1997) e é um método difundido mundialmente. Este método determina a idade da fonte de contaminação de gasolina a partir da relação de compostos BTEX dissolvidos na água subterrânea é:

$$Rb = \frac{B+T}{E+X} \qquad \text{Equação 3.11}$$

Onde: B, T, E e X são as concentrações medidas para os compostos BTEX e Rb um valor adimensional a ser plotado na curva genérica para a estimativa da idade em anos de uma fonte qualquer de gasolina pura.



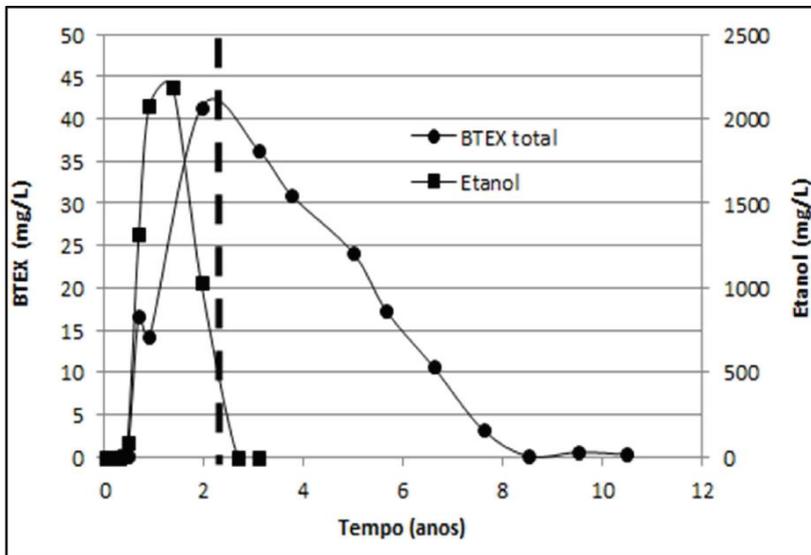
**Figura 3:** Derivação de tempo baseada nos dados históricos e na aproximação exponencial  $R_b = 6,0 \exp(-0,308T)$ , onde  $T$  é o tempo em anos.

Fonte: adaptado de *KAPLAN et al (1997)*.

Segundo Alvarez et al. (1998) o método deve ser usado com cautela, uma vez que as características do solo variam de local para local e as diversas composições dos combustíveis, como é o caso do Brasil, onde o etanol é um componente da gasolina comercial podem influenciar o resultado.

A segunda abordagem, avaliada por Muller (2013) leva em consideração a presença do etanol na estimativa da idade da fonte. As simulações foram realizadas com o modelo matemático SCBR (Solução Corretiva Baseada no Risco) com dados de uma área experimental da Fazenda Experimentalda Ressacada de propriedade da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

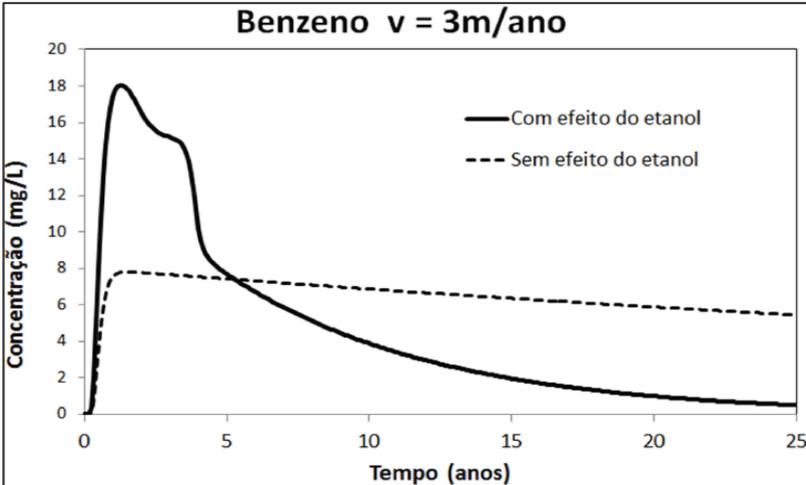
A partir de dados de campo de 12 anos de monitoramento de um poço próximo à fonte e no sentido do fluxo subterrâneo em experimento de derramamento de gasolina brasileira, observou-se que a concentração de compostos BTEX começou a decair após extinção quase que completa do etanol presente no derramamento (Figura 4), seguindo de atenuação acelerada devido à biomassa elevada gerada na degradação do etanol (MULLER, 2013).



**Figura 4:** Concentração dissolvida de BTEX total e etanol no PM4 do experimento da atenuação natural monitorada. A concentração dos BTEX começa a diminuir após esgotamento de etanol, de forma acelerada. Fonte: adaptado de (MULLER, 2013).

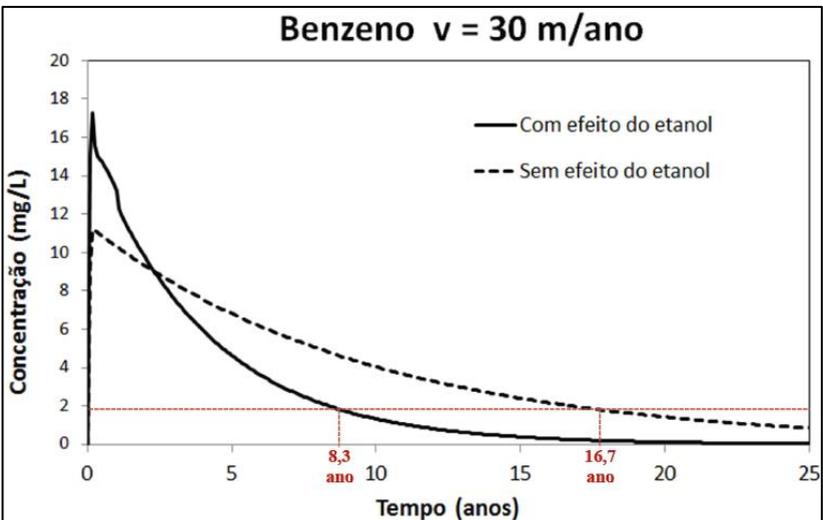
Segundo Muller (2013), com o aumento da velocidade da água subterrânea em uma ordem de grandeza de  $v_1 = 3\text{m/ano}$  para  $v_2 = 30\text{m/ano}$ , o decaimento da massa da fonte de benzeno ocorre principalmente por dissolução e transporte dos compostos e pelo fato de a biodegradação ter menor impacto na redução das concentrações de benzeno (Figuras 5 e 6). Sendo assim a concentração aquosa do benzeno varia com a velocidade do fluxo subterrâneo, bem como com a magnitude dos efeitos do etanol, além destes outros fatores específicos de cada local que afetam na lixiviação da fonte de contaminação e, conseqüentemente, na determinação da idade da fonte.

Observando as Figuras 5 e 6, pode-se concluir que o tempo levado para a concentração de benzeno ser atenuada para valores baixos valores é significativamente maior quando não considerado o efeito do etanol, independente da velocidade do fluxo. Observando o caso  $v_2 = 30\text{m/ano}$  ao considerar-se o efeito do etanol a fonte foi estimada em 8,3 anos de idade e quando não considerado em 16,7 anos.



**Figura 5:** Simulação de derramamento de 1000L de gasolina:  $v=3\text{m/ano}$  com e sem influência do etanol.

Fonte: MULLER (2013).



**Figura 6:** Simulação de derramamento de 1000L de gasolina:  $v=30\text{m/ano}$  com e sem influência do etanol.

Fonte: MULLER (2013).

### 3.5 MODELOS DE TRANSPORTE E TRANSFORMAÇÃO

A modelagem matemática é a forma de representar um fenômeno natural ou não através de cálculos matemáticos, sempre a partir de um modelo conceitual e cenários preestabelecidos. A aplicação da técnica de modelagem e a interpretação dos resultados qualitativos e quantitativos em estudos de prevenção de possíveis impactos ambientais vêm ganhando destaque na literatura (BONGANHA et al, 2007).

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

As equações que descrevem o fluxo subterrâneo e processos de transporte e transformação podem ser resolvidas usando diferentes tipos de modelagem. Os conhecidos como modelos analíticos representam soluções exatas para as equações envolvidas, descrevendo condições de fluxo, transporte e transformação muito simples, ou seja, utiliza soluções exatas para as equações que descrevem fontes e sumidouros e outros parâmetros resolvidos juntos usando o princípio de sobreposição. Já os modelos numéricos representam soluções aproximadas para as equações descrevendo condições mais complexas (MDEQ, 2014).

Os modelos numéricos usam aproximações (diferenças finitas ou elementos finitos) para resolver as equações diferenciais que descrevem o fluxo subterrâneo da água ou transporte de solutos. As aproximações requerem que o domínio e tempo no modelo seja discretizados. Nesse processo, o domínio do modelo é representado por uma rede ou grade de células, e a duração da simulação é representada por uma série de passos no tempo. A precisão do modelo numérico depende na precisão dos dados de entrada, do tamanho da discretização do espaço e tempo da simulação, além do modelo em si (MDEQ, 2014).

Alguns exemplos de modelos utilizados para cálculo de fluxo subterrâneo, transporte e transformação de contaminantes e risco, são: BIOSCREEN, BIOPLUME II, BIOPLUME III, MOC, MODFLOW, FEFLOW, FLOWPATH, SCBR, dentre outros. Dentre estes modelos, apenas o SCBR faz cálculo do modelo de fonte e que leva em consideração a influência do etanol no derramamento de contaminantes. Na Tabela 5 são comparadas as principais características dos modelos SCBR, FEFLOW e MODFLOW.

**Tabela 5:** Comparação entre modelos matemáticos para a simulação do fluxo subterrâneo, transporte e transformação de solutos.

Modelo	SCBR 3.5 <sup>1</sup>	FEFLOW <sup>2</sup>	MODFLOW <sup>3</sup>
Desenvolvedor	PETROBRAS UFSC	DHI	Waterloo Hydrogeologic
Calculo de modelo de fonte	Sim	Não	Não
Banco de dados	Hidrogeológico	Sim	Não
	Compostos químicos	Sim	Não
Georreferenciamento	Simplificado	Sistema CAD e SIG	Sistema CAD e SIG
Simulação zona saturada	Sim (2D)	Sim (3D)	Sim (3D)
Influência do etanol	Sim	Não	Não

Fonte: (<sup>1</sup>CORSEUIL et al, 2006; <sup>2</sup>DIERSCH, 1979; <sup>3</sup>GUIGUER & FRANZ, 1996)

### 3.5.1 MODELO MATEMÁTICO SCBR

Através de parceria entre UFSC e Petróleo Brasileiro S.A. (Petrobras) foi desenvolvido o modelo matemático SCBR (Solução Corretiva Baseada no Risco), como ferramenta para gerenciamento de áreas contaminadas, em especial aquelas contaminadas por produtos combustíveis, visando atender a problemática do transporte e transformação de contaminantes em ambientes subterrâneos.

O software computacional SCBR é um modelo bidimensional que simula cenários de contaminação de aquíferos não confinados (CORSEUIL et al, 2006). Este modelo de fluxo bidimensional de água subterrânea, é baseado na equação diferencial de Boussinesq (FETTER, 1994).

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( K_x h \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( K_y h \frac{\partial h}{\partial y} \right) + (|q_z|_0 + I) + F = S_y \frac{\partial h}{\partial t} \quad \text{Equação 3.12}$$

Onde:  $K_x$  e  $K_y$  são os componentes principais do tensor condutividade hidráulica, ao longo dos eixos e coordenadas  $x$  e  $y$  respectivamente [L/T];  $\frac{\partial h}{\partial x}$  e  $\frac{\partial h}{\partial y}$  são as variações do nível  $h$  do lençol freático em relação às coordenadas  $x$  e  $y$  respectivamente (gradientes hidráulicos) [L/L];  $|q_z|_0$  é a velocidade específica da água subterrânea, na direção  $z$ , que atravessa a base de aquífero, representando a drenança (ganho ou perda) de água através da interface com a camada confinante inferior [L/T];  $I$  é o termo de infiltração de água (recarga) através da superfície superior da zona saturada do meio, representando o volume de água introduzido no aquífero por unidade de tempo [L/T];  $S_y$  é o

coeficiente de armazenamento do meio não saturado [adimensional] e  $F$  representa o termo fonte ou sumidouro de água, ou seja, o volume de água (introduzido ou retirado) por unidade de área do meio e por unidade de tempo [ $L^3/L^2.T$ ].

No modelo SCBR os processos de transporte e transformação para os contaminantes são simulados seguindo a equação:

$$\frac{\partial(\rho C)}{\partial t} = \frac{1}{R} \left[ \frac{\partial}{\partial x_1} \left( \rho D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_1} \right) - \frac{\partial(\rho C V_1)}{\partial x_1} \right] - \lambda \rho C + \frac{W \rho C}{n \Delta_x \Delta_y \Delta_z} \quad \text{Equação 3.13}$$

Onde:  $\rho$  é a massa específica do solo [ $M/L^3$ ];  $C$  é a concentração do contaminante [ $M/L^3$ ];  $t$  é o tempo [T];  $R$  é o coeficiente de retardo [-];  $D_{ij}$  é o tensor dispersão hidrodinâmica [ $L^2/T$ ];  $\lambda$  é o coeficiente de biodegradação [1/T];  $V$  é a velocidade da água subterrânea [ $L/T$ ];  $W$  é o fluxo volumétrico [ $L^3/T$ ];  $n$  é a porosidade efetiva e  $x, y$  e  $z$  são os eixos de coordenadas.

Devido ao efeito de cossolvência do etanol sobre compostos orgânicos (como os BTEX presentes na gasolina), estes apresentam um aumento nas concentrações, seguindo uma relação log-linear (CORSEUIL, KAIPPER, & FERNANDES, 2004), descrita pela equação:

$$\log C_{iC} = \log C_{iR} + f_{v \text{ etanol}} (0,76 \log K_{ow} - 0,83) \quad \text{Equação 3.14}$$

Onde:  $C_{iC}$  é a solubilidade do soluto em água com efeito da cossolvência [ $M/L^3$ ];  $C_{iR}$  é a solubilidade do soluto em água pura [ $M/L^3$ ];  $f_{v \text{ etanol}}$  é a fração volumétrica do cossolvente na fase aquosa, no caso o etanol [ $L^3/L^3$ ]; e  $K_{ow}$  é o coeficiente de partição octanol-água [-].

$$f_{v \text{ etanol}} = \frac{C_e}{D_e} \quad \text{Equação 3.15}$$

Onde  $C_e$  é a máxima concentração de etanol sob a área da fonte [ $M/L^3$ ] e  $D_e$  a densidade do etanol [ $M/L^3$ ].

O modelo SCBR leva em consideração valores nulos para a biodegradação dos hidrocarbonetos em um primeiro instante da simulação, simulando assim a degradação preferencial do etanol em relação aos BTEX até que a concentração de etanol que limita essa biodegradação ser atingida. Após esse período são atribuídos valores de coeficientes de degradação mais elevados para os hidrocarbonetos da

gasolina, simulando o efeito de incremento da biodegradação pela biomassa elevada gerada durante a degradação preferencial do etanol.

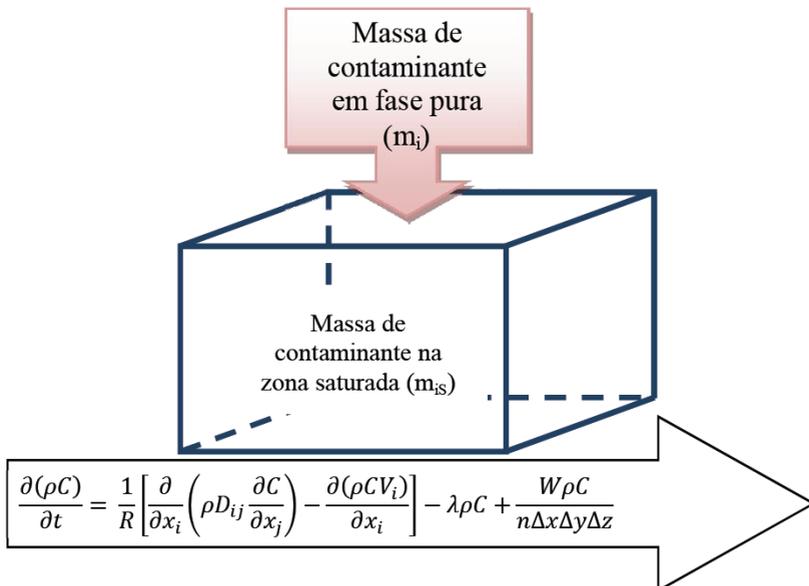
### **Modelo de fonte**

Segundo o manual do usuário (PETROBRAS, 2015a) o modelo SCBR simula o transporte do contaminante por concentração medida ou lei de Raoult. No modelo por “concentração medida”, a concentração na fonte é fixa por todo tempo de simulação, até que o componente se esgote na fonte (respeitando o balanço de massas). O modelo não avalia se a concentração da fase dissolvida digitada pelo usuário excede a solubilidade efetiva do composto, sendo importante que o usuário introduza uma concentração que não exceda a solubilidade efetiva dos compostos químicos. No modelo de simulação pela lei de Raoult, a concentração varia ao longo do tempo, já que a quantidade dos compostos diminui na fonte (e consequentemente sua fração molar). Para simular o etanol considerando-se o efeito da cossolvência este é o modelo a ser utilizado, onde são consideradas as frações molares/volumétricas do composto na mistura.

### **Massa variável na fonte**

A determinação da área da fonte de contaminação, é parte fundamental da caracterização do local de estudo onde existe produto derramado em fase livre e residual, pois o tempo de duração de um composto na fonte, para uma mesma região e combustível, pode ser influenciado tanto pela geometria da fonte como pelo fluxo subterrâneo, que dissolve os compostos presentes na fase pura da fonte (ITRC, 2011).

No modelo SCBR, a geometria da fonte é representada por um prisma retangular e a taxa de diminuição da massa dentro desse prisma é calculada em função dos processos de transporte e transformação de contaminantes já citados. Para efeito de cálculo, o fluxo subterrâneo é considerado constante e a volatilização é negligenciada. Segundo o manual de referências técnicas do SCBR (PETROBRAS, 2015b), para a gasolina brasileira, os seguintes passos são realizados para modelar o decaimento de massa de benzeno na fonte.



**Figura 7:** Modelo (fluxograma) de transferência de massa da fonte, fase pura para a fase dissolvida.

A fração molar do benzeno (por exemplo) é obtida da equação:

$$x_i = \frac{n_i}{n_p} \quad \text{Equação 3.16}$$

Onde  $x_i$  é a fração molar do benzeno na gasolina brasileira [-];  $n_i$  é o número de mols do benzeno [mol]; e  $n_p$  o número de mols da gasolina brasileira [mol].

Para o cálculo do número de mols, tanto do benzeno quanto da gasolina, é utilizada a seguinte equação:

$$n = \frac{V \times D}{M} \quad \text{Equação 3.17}$$

Onde  $n$  é o número de mols [mol];  $V$  é o volume [L<sup>3</sup>];  $D$  é a densidade [M/L<sup>3</sup>]; e  $M$  é a massa molar [M/mol].

A solubilidade em água é obtida das seguintes etapas. Primeiro, pela lei de Raoult, calcula-se a solubilidade:

$$C_{iR} = S_i \times x_i \quad \text{Equação 3.18}$$

Onde  $C_{iR}$  é a concentração no volume de controle [M/L<sup>3</sup>];  $S_i$  é a solubilidade de benzeno em água [M/L<sup>3</sup>]; e  $x_i$  é a fração do benzeno na gasolina (fonte).

Caso haja etanol no volume de controle, é feito então o cálculo para a concentração máxima considerando-se o efeito de cossolvência:

$$B = 0,76 \log K_{ow} - 0,83 \quad \text{Equação 3.19}$$

$$C_{iC} = C_{iR} \times 10^{B f_{vetanol}} \quad \text{Equação 3.20}$$

Onde B é a medida da capacidade relativa do cossolvente em solubilizar os compostos orgânicos hidrofóbicos [-];  $K_{ow}$  é o coeficiente de partição octanol-água [-];  $C_{iC}$  é a concentração máxima de benzeno no volume de controle com cossolvência [M/L<sup>3</sup>]; e  $f_{vetanol}$  é a fração volumétrica de etanol no volume de controle [-].

O próximo passo é calcular qual é a concentração máxima no volume de controle, limitada pela massa disponível, usando a equação:

$$C_{imax} = \frac{m_{itot}}{V_v} \quad \text{Equação 3.21}$$

$$m_{itot} = V_{itot} \times D_i \quad \text{Equação 3.22}$$

$$V_{itot} = V_i \times V_{iu} \quad \text{Equação 3.23}$$

Onde  $C_{imax}$  é a concentração máxima do benzeno no volume de controle [M/L<sup>3</sup>];  $m_{itot}$  é a massa total de benzeno na fonte [M];  $V_v$  é o volume de água de mistura no volume de controle [L<sup>3</sup>];  $V_{itot}$  é o volume total de benzeno [L<sup>3</sup>];  $D_i$  é a densidade do benzeno [M/L<sup>3</sup>];  $V_i$  é o volume de benzeno na fonte [L<sup>3</sup>]; e  $V_{iu}$  o volume de benzeno no volume de controle [L<sup>3</sup>].

Por fim a concentração de benzeno adotada é a menor dentre as duas calculadas:

$$C_i = \min((C_{iR} \text{ ou } C_{iC}), C_{imax}) \quad \text{Equação 3.24}$$

Portanto a concentração de benzeno dentro do volume de controle será a menor concentração dentre as calculadas pela dissolução ou pela massa disponível na fonte.

Além disso, a nova massa de benzeno em fase pura na fonte, calculada de forma iterativa como a massa de benzeno em fase pura na fonte menos a massa transferida para a fonte na zona saturada, como segue:

$$\text{nova } m_i = m_i - m_{is} \quad \text{Equação 3.25}$$

Onde  $m_i$  é a massa de benzeno da fase pura [M];  $m_{is}$  é a massa de benzeno transferida para a zona saturada da fonte [M]; e *nova*  $m_i$  é a nova massa de benzeno na fase pura da fonte [M].

### 3.5.2 FEFLOW

Segundo a DHI (desenvolvedora) o FEFLOW (*Finite Element Subsurface Flow & Transport Simulation System*) é um *software* para modelagem de águas subterrâneas e meios porosos muito intuitivo e compreensivo. Pode simular uma infinidade de processos envolvendo fluxos, transporte de contaminantes e calor através de meios, sob condições totalmente ou variavelmente saturadas, em escala local ou regional, utilizando método numérico dos elementos finitos (FEM) para a resolução das equações diferenciais parciais que descrevem esses fenômenos. Este *software* suporta uma grande variedade de formatos de dados para a visualização e importação de mapas em 2D e 3D, incluindo formatos padrões, como texto, arquivos EXCEL, DXF e SHP, de forma integrada com softwares como ARCVIEW e Microsoft EXCEL.

Apesar dessas vantagens, é importante destacar que o FEFLOW é uma ferramenta computacional comercial com código fechado, o que dificulta a compreensão dos seus procedimentos e inibe seu uso de uma forma mais ampla (LIMA, SILVA, & KOIDE, 2012).

### 3.5.3 MODFLOW

O MODFLOW é um modelo numérico de fluxo subterrâneo saturado baseado em diferenças finitas, modular. Foi desenvolvido pela USGS (United States Geology Survey) órgão de serviço geológico dos Estados Unido. Este modelo simula o fluxo subterrâneo tridimensionalmente, segundo os autores, mesmo que sua apresentação pareça mais como multicamadas. Sua estrutura modular consiste

essencialmente em um programa principal e uma série de sub-rotinas altamente independentes, chamadas de “módulos” que realizam funções muito concretas (DE ABIAS, 2007). Alguns desses módulos (ou pré e pós processadores) são: VISUAL MODFLOW PRO, PMWIN, GMS, dentre outros (ABAS, 2016).

Segundo McDonald e Harbaugh (1988), a divisão do programa em “módulos” permite que o usuário examine características hidrológicas específicas de forma independente no modelo. O fluxo subterrâneo de água dentro do aquífero é simulado usando uma aproximação por diferenças finitas. As camadas podem ser simuladas como confinadas, livres ou semiconfinadas. O fluxo também pode ser simulado levando-se em conta fatores externos, como bombas, poços, recargas superficiais, evapotranspiração, drenos e rios.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 SELEÇÃO DO ESTUDO DE CASO

Com o objetivo de avaliar a influência do etanol na estimativa da idade da fonte para um estudo de caso de empresa de Petróleo e Gás, optou-se pela seleção de um posto da BR Distribuidora (PETROBRAS), customizado pelo REMA, sem que esta área interferência de processos de remediação e com a presença de etanol.

Para o posto BR selecionado foram levantadas informações relevantes para a caracterização da área com base nos relatórios fornecidos pela BR Distribuidora ao REMA, tais como:

- a) Localização da área do posto de combustíveis Gás Mil;
- b) Recursos hídricos importantes (exemplo algum rio que passe pela área);
- c) Estruturas comerciais no entorno da área;
- d) Estruturas de armazenamento e bombeamento de combustíveis;
- e) Histórico de empreendimentos no local;
- f) Histórico de acidentes confirmados e monitoramentos ambientais;
- g) Histórico de intervenções e reformas na área;

Os dados relevantes para este estudo de caso encontrados nos relatórios de monitoramento ambiental para a área selecionada foram compilados em tabelas de forma organizada e padronizada para inserção como dados de entrada no modelo SCBR. Os dados foram padronizados para as unidades condizentes com as unidades dos dados de entrada no modelo.

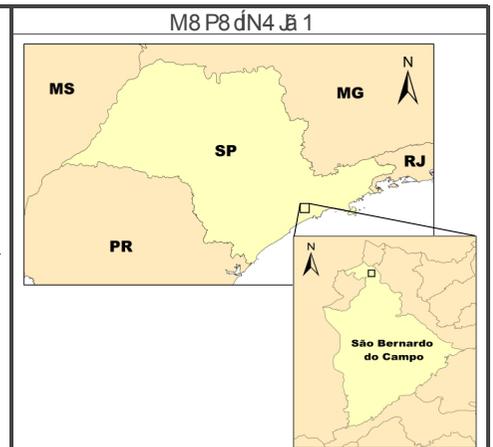
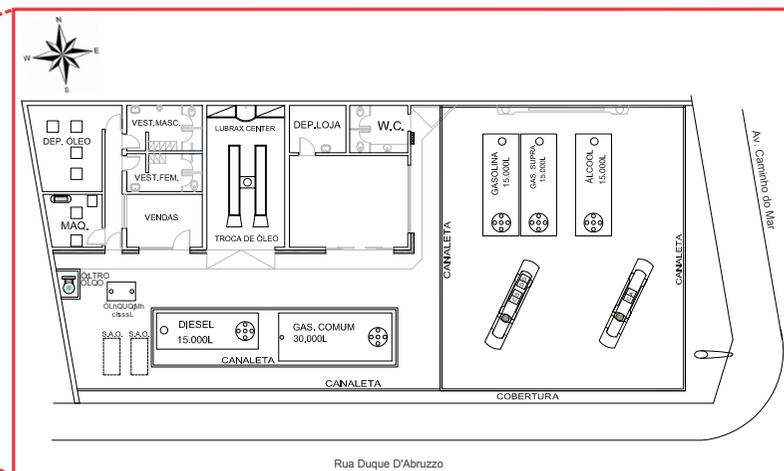
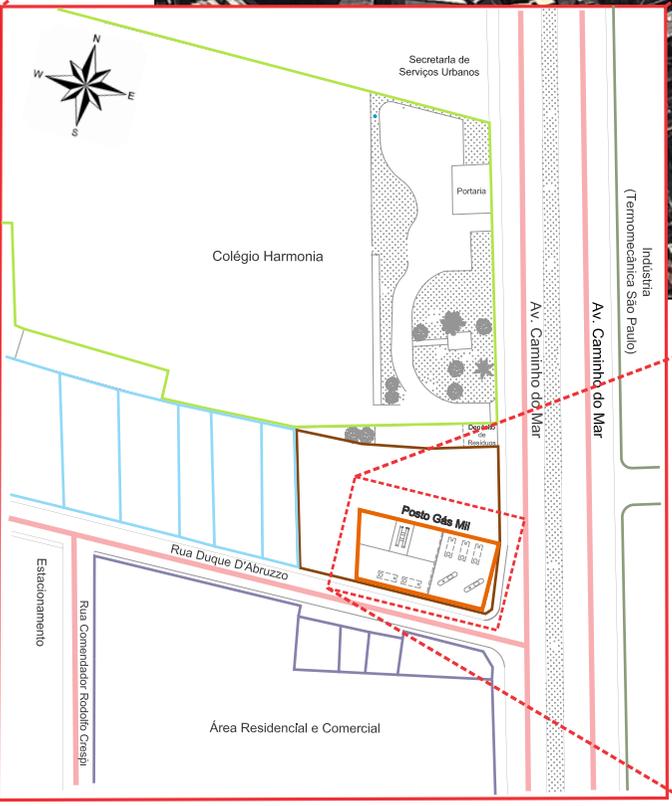
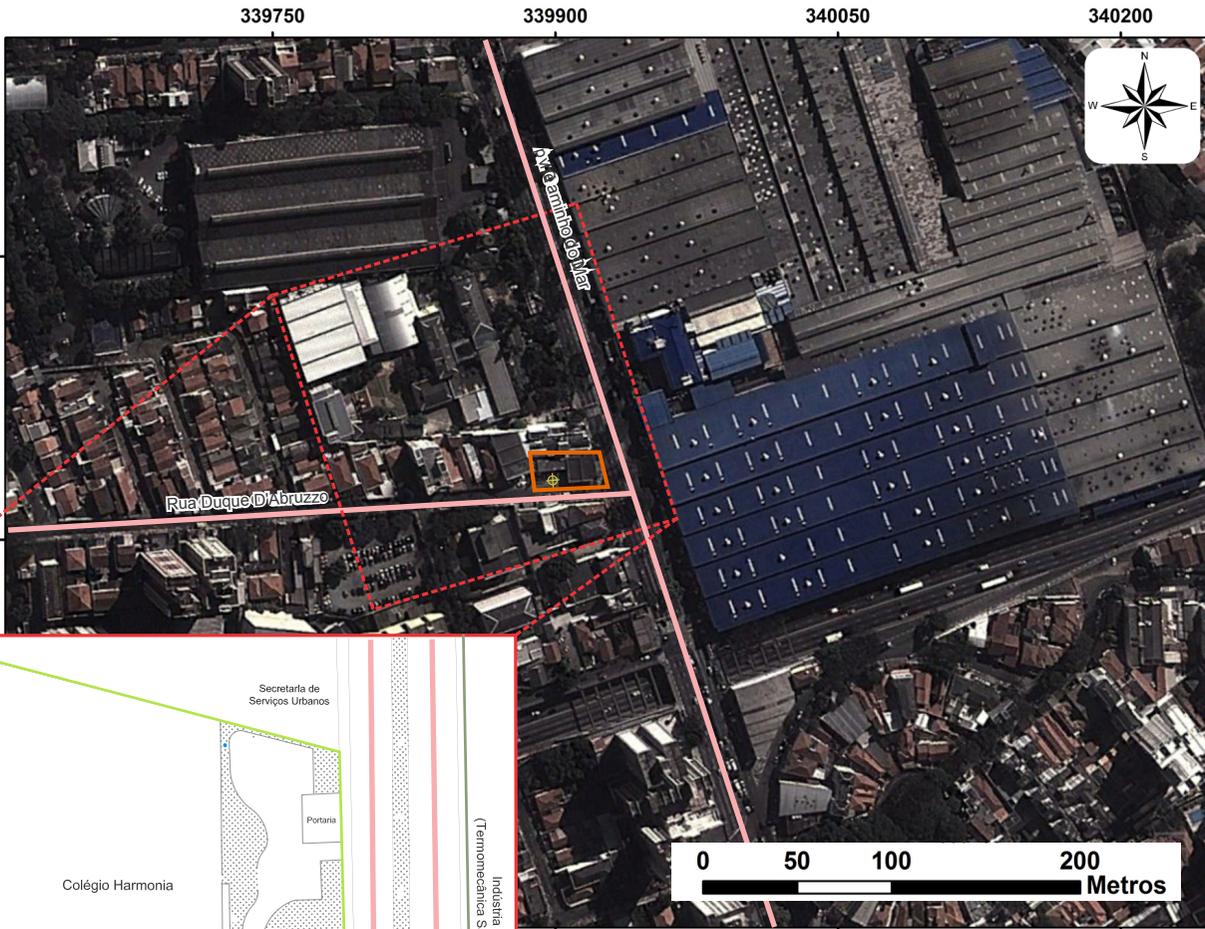
As coordenadas geográficas foram padronizados em projeção plana Universal Transversa de Mercator (UTM) em *Datum* WGS 1984, que se adequa aos limites geográficos do Brasil, e quando necessário, a conversão foi feita por calculadora online do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE (1- <http://www.dpi.inpe.br/calcula/>).

#### 4.1.1 LOCAL

O posto selecionado denomina-se Gás Mil, e está localizado na Av. Caminho do Mar, nº 2.627, bairro Rudge Ramos, no município de São Bernardo do Campo (SP), sob as coordenadas UTM (Z 23K) E 339.909,72 m / N 7.382,089,71 m, *Datum* WGS 1984, conforme apresentado na Figura 5.

O município de São Bernardo do Campo está situado na região sudeste do Estado de São Paulo e pertence à região metropolitana de São Paulo, fazendo divisa com as cidades de São Caetano do Sul e São Paulo ao norte, Santo André ao leste, Diadema e São Paulo a oeste e Cubatão e São Vicente ao sul.

O modelo conceitual da área escolhida será a partir de um georreferenciamento simplificado, sendo visualizado na forma de imagem projetada da área georreferenciada com delimitação de empreendimentos e estruturas vizinhas.



LEGENDA

- Vias de acesso
- Área do posto Gás Mil
- Ponto de referência UTM DATUM WGS84I
- Colégio Harmonia
- Hospital Sancta Maggiore
- Residência
- Comércio
- Indústria

Engenharia Sanitária e Ambiental

PROJETO	REMA, 2014		
ÁREA	BR - POSTO GÁS MIL - SÃO BERNARDO DO CAMPO/SP		
TÍTULO	Figura 8: Mapa de localização da área do posto Gás Mil		
PROJ.	UFSC	FORMATO	A4
DATA	16/01/2017	ESCALA	Gráfica
SOFTWARE	ARCGIS 10		FOLHA
			1 de 1

Figura 8



#### **4.1.2 GEORREFERENCIAMENTO**

Para o georreferenciamento da imagem da área do posto Gás Mil foram utilizadas as coordenadas de referência dos poços PM-37 e PM-38, aparentes na imagem. O domínio de simulação foi ajustado de maneira que suas laterais fiquem o mais próximo possível dos poços de monitoramento (PMs), de forma a reduzir o erro atribuído aos volumes de controle sem carga hidráulica, uma vez que o modelo SCBR atribui valores iniciais de carga hidráulica em cada volume de controle, nas laterais do domínio de simulação e no volume de controle externo às suas laterais.

#### **4.1.3 MODELO CONCEITUAL PARA O FLUXO SUBTERRÂNEO**

O modelo conceitual para simulação do fluxo subterrâneo para a área do posto Gás Mil foi elaborado com base nos dados dos relatórios fornecidos pela BR Distribuidora e pelo relatório de customização com o SCBR descritos na Tabela 6.

A caracterização de parâmetros geológicos, hidrogeológicos, características de uso e ocupação do solo na área e no seu entorno e cenários possíveis de contaminação foram realizadas com base nos dados existentes nos relatórios descritos acima e são resumidos na Tabela 7.

**Tabela 6:** Relação dos relatórios ambientais do posto Gás Mil.

<b>Data</b>	<b>Empresa Responsável</b>	<b>Título do Documento</b>
Abril/2012	ECOTEST Tecnologia Ambiental Ltda	Relatório de Investigação Ambiental Detalhada e Plano de Intervenção
Maio/2013	ANGELBRASIL Geologia e Meio Ambiente Ltda	Relatório de Ensaio Piloto de Remediação
Maio/2013	ANGELBRASIL Geologia e Meio Ambiente Ltda	Relatório de Implantação do Sistema de Remediação Ambiental
Novembro/2013	ANGELBRASIL Geologia e Meio Ambiente Ltda	Relatório de Operação do Sistema de Remediação Ambiental 3º Trimestre de Operação: agosto/2013 a outubro/2013
Dezembro/2013	FINKLER Ambiental	Relatório de Remediação pela Técnica de Oxidação Química
Abril/2014	REMA UFSC	Plano de Monitoramento Ambiental para Investigação Complementar e Simulações Preliminares de Fluxo Subterrâneo, Transporte de Contaminantes e Tecnologias de Remediação – Posto de serviços Gás Mil Ltda BR DISTRIBUIDORA

**Tabela 7:** Resumo das informações para o modelo conceitual do posto Gás Mil.

<b>Geologia</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• A litopedologia predominante local é constituída de aterro de argila siltosa, por vezes arenosa (cores marrom, vermelho e amarelo), seguido por um horizonte de argila arenosa, por vezes com a presença de cascalhos (vermelho, amarelo e cinza), seguido por um horizonte de argila siltosa de coloração vermelha e amarela;</li> <li>• Classificação do solo (1 amostra): argila arenosa; granulometria = argila 76%; silte 9%; areia total 15%; Grãos &gt; 2mm 0%.;</li> <li>• Densidade solo (zona não saturada) 1.485kg.m<sup>-3</sup>; Fração de Carbono Orgânico (zona não saturada) 4,48%; Porosidade efetiva (zona não saturada): 0,066 – valores médios.</li> </ul>
<b>Hidrogeologia</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Na região ocorrem dois tipos principais de aquíferos: Aquífero Cristalino, caracteristicamente fissural heterogêneo e anisotrópico e o Aquífero Sedimentar, do tipo granular, regionalmente homogêneo e isotrópico;</li> <li>• Todos os poços de monitoramento foram instalados no aquífero sedimentar. Características do aquífero sedimentar regional: capacidade específica de 1,6 m<sup>3</sup>.(dia.m)<sup>-1</sup> e transmissividade de 50,0 m<sup>2</sup>.dia<sup>-1</sup>. Fluxo predominante de sudeste para nordeste;</li> <li>• A condutividade hidráulica variou entre 3,15x10<sup>-5</sup> e 1,06x10<sup>-4</sup> cm.s<sup>-1</sup>;</li> <li>• Número de poços de monitoramento instalados: 53, sendo dois poços multiníveis: PMN-01 e PMN-02 (ANGEL, 2013b).</li> </ul>
<b>Uso do Solo</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• O Posto Gás Mil está inserido na Zona de Uso Diversificado 1 - ZUD1 (usos previstos: residenciais e não residenciais, distribuídos por nível de incomodidade, segundo a hierarquia viária) – Plano Diretor do Município de São Bernardo do Campo, Lei Nº 6.184/2011 e Lei de Uso e Ocupação do Solo, Lei Nº 6.222/2012;</li> </ul>

**Tabela 7:** Resumo das informações para o modelo conceitual do posto Gás Mil (continuação).

<p><b>Uso do Solo</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ocupação no entorno mista: residencial, comercial, industrial e serviços;             <ul style="list-style-type: none"> <li>○ Norte-Noroeste: Hospital Sancta Maggiore e Colégio Harmonia;</li> <li>○ Oeste: Hospital Sancta Maggiore e área residencial/comercial;</li> <li>○ Sul: área residencial/comercial;</li> <li>○ Leste: Termomecânica;</li> </ul> </li> <li>• 2 poços de captação à montante (Termomecânica):             <ul style="list-style-type: none"> <li>○ DAEE 1269 (50 m prof.): tamponado, distante cerca de 80 m à leste;</li> <li>○ DAEE 1272 (200 m prof.): ativo, distante cerca de 190 m à leste-sudeste;</li> </ul> </li> <li>• Uso futuro declarado: manutenção dos usos atuais.</li> </ul>
<p><b>Contaminação na área</b></p>	<p><b>Solo:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Concentrações de Benzeno, Xilenos totais e TPH total acima dos Valores de Intervenção (VI's) da CETESB (ECOTEST, 2012);</li> <li>• Concentrações de Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xilenos totais e TPH total, acima dos Vis da CETESB (ANGEL, 2013).</li> </ul> <p><b>Fase livre:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Constatada a presença de oleosidade e forte odor em alguns dos poços instalados no interior do posto e nos poços PM-12 e PM-A, instalados no Colégio Harmonia (ANGEL, 2013)</li> </ul>

**Tabela 7:** Resumo das informações para o modelo conceitual do posto Gás Mil (continuação).

<b>Contaminação na área</b>	<b>Águas Subterrâneas:</b>
	• Em 2007, concentrações de Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xilenos Totais e Naftaleno superiores aos respectivos VIs (ECOTEST, 2012);
	• Concentrações de Benzeno, Etilbenzeno, Tolueno, Xilenos Totais, Naftaleno, Fenantreno e TPH Total acima dos VIs da CETESB (ECOTEST, 2012);
	• Concentrações de Benzeno, Etilbenzeno, Tolueno, Xilenos Totais e Naftaleno superiores aos VIs da CETESB (ANGEL, 2013);
	• Concentrações de Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos Totais acima dos VIs da CETESB nas campanhas de 01/04/2013, 19/08/2013 e 12/09/2013 (FINKLER, 2013).

Baseado nos resultados das investigações de contaminações de solo e água subterrânea citados na tabela 7, no item 4.3.2 são identificados os cenários simulados.

## 4.2 SIMULAÇÃO DO FLUXO SUBTERRÂNEO

A simulação do fluxo subterrâneo em aquífero não confinado foi realizada a partir da implementação das informações do modelo conceitual (item 4.1.3) da área de interesse no SCBR, versão 3.5 (Tabela 8). O número de volumes da malha simulada (i;j) foi de 100:96, com saída mensal do simulador e fator interno de tempo igual a 16. O objetivo dessas simulações é calibrar o fluxo subterrâneo.

Vale ressaltar que os dados de carga hidráulica dos poços de monitoramento devem ser de uma mesma data, evitando assim influências de eventos hidrológicos (principalmente da pluviosidade) sobre essas cargas hidráulicas ao longo do tempo.

Para a elaboração do mapa potenciométrico da área do posto Gás Mil foram encontrados nos relatórios fornecidos (Tabela 6) os dados de quatro campanhas de monitoramento do nível de água dos poços instalados:

- Campanha de 06/01/2012: 41 poços de monitoramento, com sistema de remediação desligado;
- Campanha de 26/08/2013: 43 poços de monitoramento, com sistema de remediação MPE em funcionamento;
- Campanha de 30/09/2013: 42 poços de monitoramento, com sistema de remediação MPE em funcionamento;
- Campanha de 21/10/2013: 42 poços de monitoramento, com sistema de remediação MPE em funcionamento.

Como somente a campanha de 06/01/2012 estava com o sistema de remediação desligado, ela foi a escolhida para ser utilizada na simulação. Para uso do modelo SCBR nesse estudo foi considerado o aquífero como sendo livre e heterogêneo e seu escoamento em regime permanente. Os valores de condutividade hidráulica e parâmetros físicos do solo (porosidade efetiva, densidade e fração de carbono orgânico) foram selecionados a partir de resultados de testes do tipo *slug test* e análises laboratoriais existentes nas informações dos relatórios (Tabela 6) e apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8:** Parâmetros físicos do solo e condutividades hidráulicas utilizados no estudo.

Parâmetro	Ponto de Amostragem	Valor
<b>Condutividade Hidráulica [cm/s]</b>	PM-03	1,06 E <sup>-4</sup>
	PM-04	3,15 E <sup>-5</sup>
	PM-19	6,19 E <sup>-5</sup>
	PM-21	6,02 E <sup>-5</sup>
	PM-29	4,18 E <sup>-5</sup>
<b>Porosidade Efetiva [-]</b>	Amostra Desconhecida	0,086
	PM-20	0,046
	Valor Médio	0,066
<b>Densidade do Solo [kg/m<sup>3</sup>]</b>	Amostra Desconhecida	1.150
	PM-20	1.820
	Valor Médio	1.485
	<b>Fração de Carbono Orgânico [-]</b>	Amostra Desconhecida

O solo da área de estudo foi caracterizado como uma argila siltosa, por vezes argila arenosa, onde a porcentagem dos constituintes da matriz do solo é: argila = 76%, silte = 9% e areia = 15% (Tabela 7). A média anual pluviométrica é de 1.473,5 mm conforme descrito nos relatórios disponibilizados pela PETROBRAS (Tabela 6).

Com essas informações e uso do ábaco de recarga (CONNOR, BOWERS, PAQUETTE, & NEWELL, 1997) desenvolvido em planilha EXCEL a recarga foi estimada em 105,91 mm/ano. No entanto a recarga considerada para a simulação foi definida como parâmetro de calibração do fluxo subterrâneo, em que foi utilizada recarga igual a 150 mm/ano.

A calibração do modelo de fluxo é uma etapa importante para a simulação, determinando a precisão dos resultados obtidos com o modelo matemático. No SCBR a calibração é realizada comparando-se os valores simulados de carga hidráulicas. A calibração deve sempre considerar incertezas e outros aspectos, como: recarga do aquífero local, precipitações nos dias anteriores a medição dos poços, impermeabilização e urbanização da área, dentre outros fatores a serem identificados.

Para este estudo os parâmetros hidrogeológicos de entrada no modelo SCBR (Tabela 6), foram mantidos constantes, sendo ajustado o domínio de simulação de maneira que os pontos dos poços de monitoramento (PMs) ficassem posicionados o mais próximo possível das laterais do domínio de simulação, considerando assim as condições de contorno.

Devido à incerteza quanto ao valor de fração de carbono orgânico disponível nos relatórios fornecidos (4,5%), bem como à ausência de informações sobre a localização do ponto de amostragem (coordenadas e profundidade da coleta - zona não saturada ou zona saturada), foi adotado, de maneira conservadora, um coeficiente de retardo igual a 1.

A cada simulação, o modelo SCBR efetua uma análise residual dos dados de carga hidráulica simulados, fazendo-se uma avaliação quantitativa, conforme recomendado pelas normas *ASTM D5981-95 2008: Standard Guide for Calibrating a Groundwater Flow Model Application* e *ASTM D5490-93 2008: Standard Guide for Comparing Groundwater Flow Model Simulations to Step-Specific Information*. A partir da análise residual que considera-se o modelo de fluxo subterrâneo como calibrado, uma vez o valor do quociente entre desvio padrão dos resíduos e amplitude for inferior a 15% (ANDERSON & WOESSNER, 1992), indo de encontro ao estabelecido pelas normas ASTM acima citadas, que indicam que os valores dos resíduos devem tender a zero, mas que a análise fica à critério do responsável pela calibração.

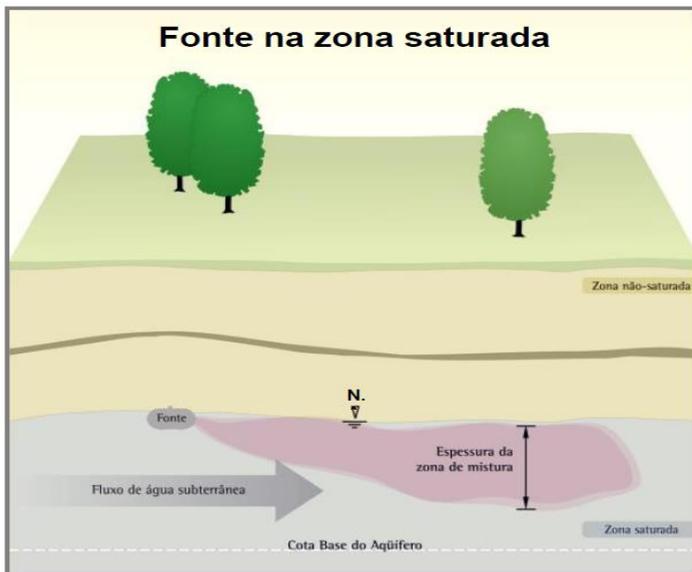
Após a calibração do modelo de fluxo foram gerados os mapas potenciométrico e de velocidade de fluxo para a data de monitoramento escolhida, visualizando também as direções de fluxo, representadas por vetores proporcionais à sua magnitude. Como o modelo SCBR considera as heterogeneidades do solo para a modelagem, as direções do fluxo subterrâneo podem ser diversas no mapa obtido. Além desses mapas foi gerado também mapa de condutividade hidráulica, resultado de interpolação por vizinho mais próximo.

#### **4.3 TRANSPORTE E TRANSFORMAÇÃO DE CONTAMINANTES**

O modelo SCBR simula o transporte de contaminantes em fase dissolvida na zona saturada (migração horizontal), como pode ser observado esquematicamente na Figura 9, onde a massa da fonte é transportada pelo fluxo de água subterrânea na zona saturada, formando a zona de mistura da pluma dissolvida.

Para este estudo, o transporte de contaminantes foi simulado apenas para a zona saturada, que é o caso mais conservador, uma vez que considera o contaminante diretamente na interface com o nível do lençol freático propiciando uma migração mais rápida do contaminante para a água subterrânea e abrangendo casos onde não tenha sido detectado vazamento e que haja fase livre não bombeada.

Como as informações sobre a área não dispunham de dados sobre local e tamanho de fonte, no presente estudo foram determinadas possíveis geometrias para a fonte de contaminação (pluma de fase livre) existente no posto Gás Mil, para uso nas simulações dos cenários de contaminação (item 4.3.2), a fim de comparar tais simulações e buscar compreender a influência do etanol no transporte dos combustíveis existentes na área armazenados em tanques.



**Figura 9:** Esquema ilustrativo da fonte de contaminação e transporte na zona saturada do solo.

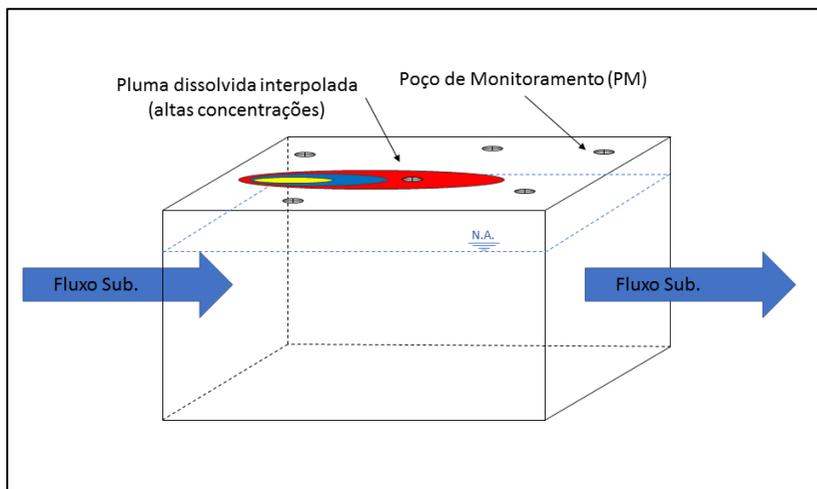
#### 4.3.1 GEOMETRIADA FONTE

A geometria da fonte foi determinada em função da localização das maiores concentrações de benzeno, permitindo traçar as dimensões da fonte no plano horizontal. Para estimativa da espessura da fase dissolvida de contaminante, devido a existência de apenas 2 poços multiníveis, optou-se por considerar a espessura da fonte uniforme, igual 1,00 m em toda a área de estudo. Destaca-se ainda que a taxa de volatilização na região da fonte foi considerada nula e o fluxo subterrâneo de água é constante.

A concentração do composto químico em fase livre é superior à sua concentração de solubilidade. No caso de um produto (combustível), utiliza-se a Lei de Raoult para estimar a concentração de solubilidade do composto químico na fase dissolvida. Para a delimitação da geometria da fonte do estudo de caso, estavam disponíveis apenas os monitoramentos da fase dissolvida, portanto, inferiores às concentrações de fase livre. Para estimativa da geometria da fonte, que deve corresponder à fase não dissolvida, foram utilizadas as maiores concentrações dissolvidas encontradas em campo, como exemplificado pelo modelo conceitual na Figura 10.

Para a delimitação da fonte (pluma de fase livre) e estimativa de sua geometria foram utilizados dados de concentração de benzeno em água subterrânea na área para a data mais antiga que se possui, data de 16/07/2011, interpolados (*software* SURFER 12), pela metodologia de mínima curvatura, destacando-se concentrações altas, tendo como base o estudo de Müller (2013).

Com o uso de *software* ARCGIS 10.0 foram visualizadas e extraídas coordenadas do contorno da pluma interpolada no estudo, o contorno é dividido em diversos vértices de onde são extraídas as coordenadas, a fim de inserir a fonte de contaminação no *software* SCBR. No estudo de Müller (2013), os poços de monitoramento eram multiníveis e no estudo de caso escolhido não havia monitoramentos multiníveis que permitissem fazer a mesma abordagem.



**Figura 10:** Modelo conceitual da fonte de contaminação para interpolação.

### 4.3.2 INSERÇÃO DOS PRODUTOS NO SCBR E CENÁRIOS SIMULADOS

No posto Gás Mil, em 2014 havia tanques subterrâneos dos seguintes combustíveis: gasolina comum (gasolina brasileira) e aditivada, diesel, etanol e óleo queimado, conforme descrito na Tabela 9 a seguir.

**Tabela 9:** Características do sistema subterrâneo de armazenamento de combustíveis do posto Gás Mil.

Tanque	Produto	Tipo de tanque <sup>1</sup>	Volume (m <sup>3</sup> )	Idade (anos)	Tipo de parede	Situação
01	Gasolina aditivada	Pleno	15	10	PD	Ativo
02	Gasolina comum	Pleno	15	10	PD	Ativo
03	Gasolina comum	Pleno	15	10	PS	Ativo
04	Etanol	Pleno	15	10	PS	Ativo
05	Diesel	Pleno	15	10	PS	Ativo
06	Óleo queimado	Pleno	1	10	PS	Ativo
07	*	Pleno	15	SI	SI	Desativado

Tipo de parede: PD (parede dupla); OS (parede simples); SI (sem informação).

<sup>1</sup>: Tanque com apenas um compartimento (um tipo de produto apenas).

\*: Segundo informações do responsável, o tanque foi preenchido com areia.

Fonte: Angel do Brasil (2013a, 2013b).

Devido ao desconhecimento dos produtos (combustíveis) derramados, seus volumes, assim como data e tempo em que o derramamento ocorreu na área do posto Gás Mil, foi considerado o volume de derramamento de 10m<sup>3</sup> na simulação de cada combustível (tabela 10), condizente com o volume existente na área para cada combustível e localização de seu tanque, que é no mínimo de 15m<sup>3</sup> para cada.

### **Coefficientes de biodegradação e meia-vida:**

O composto químico escolhido para as simulações dos combustíveis simulados (Tabela 10) foi o benzeno por ser um composto carcinogênico e o mais solúvel dentre os BTEX, em cenários com a presença etanol e sem etanol.

Para as simulações do benzeno foi adotado o coeficiente de biodegradação (Tabela 10) igual 0,81 a<sup>-1</sup> (CORSEUIL et al., 2011). Para o etanol a meia-vida T<sub>1/2</sub> [ano] considerada foi de 1,0.

Devido à falta de informação sobre o(s) produto(s) derramado(s) na área e a presença de diversos combustíveis, os seguintes cenários de derramamentos foram considerados para simulação (Tabela 10). Com exceção da gasolina comercial que possui 24% de etanol v/v, para os demais combustíveis a influência do etanol foi realizada simulando-se o benzeno ao mesmo tempo que o etanol no domínio de simulação.

**Tabela 10:** Cenários de contaminação simulados com *software* SCBR.

	<b>Sem etanol: <math>K_{\text{benzeno}}=0,81 \text{ a}^{-1}</math></b>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gasolina pura (GP);</li> <li>• Diesel (D);</li> </ul>
<b>Produto Despejado</b>	<b>Com etanol: <math>K_{\text{benzeno}} = 0,81 \text{ a}^{-1}</math>; <math>T_{1/2 \text{ etanol}} = 1,0</math></b>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gasolina brasileira (GB);</li> <li>• Gasolina pura e etanol (GP + E);</li> <li>• Diesel e etanol (D + E);</li> </ul>

### **Composição dos produtos inseridos no modelo**

Os parâmetros físicos e de frações volumétricas de cada produto utilizados para as simulações (etanol, gasolina pura, gasolina comum brasileira e diesel) foram inseridos no modelo SCBR conforme

apresentado nas tabelas 11, 12, 13 e 14 abaixo. Sendo esta a configuração padrão encontrada no *software* (versão 3.5).

**Tabela 11:** Composição do etanol.

Parâmetro	Valor	Unidade
Massa específica	0,808	g/cm <sup>3</sup>
Peso molecular	46,07	g/mol
<b>Frações volumétricas</b>		
Etanol	95,1	%

**Tabela 12:** Composição da gasolina comum brasileira.

Parâmetro	Valor	Unidade
Massa específica	0,75	g/cm <sup>3</sup>
Peso molecular	100	g/mol
<b>Frações volumétricas</b>		
Benzeno	0,402	%
Etanol	24	%
Etilbenzeno	0,791	%
Tolueno	2,599	%
m-Xileno	2,302	%
o-Xileno	1,222	%
p-Xileno	0,863	%
Xilenos	4,3873	%

**Tabela 13:** Composição da gasolina pura.

Parâmetro	Valor	Unidade
Massa específica	0,75	g/cm <sup>3</sup>
Peso molecular	100	g/mol
<b>Frações volumétricas</b>		
Benzeno	0,5288	%
Etilbenzeno	1,041	%
Tolueno	3,4202	%
m-Xileno	3,0294	%
o-Xileno	1,6081	%
p-Xileno	1,1352	%
Xilenos	5,7727	%

**Tabela 14:** Composição do diesel.

Parâmetro	Valor	Unidade
Massa específica	0,8376	g/cm <sup>3</sup>
Peso molecular	220	g/mol
<b>Frações volumétricas</b>		
Acenafteno	0,0031	%
Antraceno	0,0015	%
Benz[a]antraceno	0,0032	%
Benzeno	0,2044	%
Benzo[b]fluoranteno	0,0004	%
Criseno	0,0024	%
Etibenzeno	2,257	%
Fenantreno	0,0403	%
Fluoreno	0,0165	%
Metilnaftaleno, 1-	0,2243	%
Metilnaftaleno, 2-	0,3361	%
Naftaleno	0,0899	%
Pireno	0,0033	%
Tolueno	1,6808	%
Trimetilbenzeno, 1,2,4-	9,0114	%
Trimetilbenzeno, 1,3,5-	7,2547	%
o-Xileno	1,3902	%
Xilenos	3,472	%

As diferentes frações volumétricas do benzeno nos combustíveis simulados (GB - 0,402, GP - 0,5288, D - 0,2044) leva a diferentes concentrações de solubilidade deste composto: na gasolina brasileira e no diesel, aproximadamente, 11 mg/L e na gasolina pura, aproximadamente 14 mg/L. Ainda que a fração volumétrica do benzeno no diesel seja inferior àquela da gasolina brasileira, as frações molares (eq. 3.15) do benzeno no diesel e na gasolina brasileira são equivalentes (aprox. 0,006). Isto se deve principalmente à diferença no peso molecular do diesel e da gasolina (Tabelas 12 e 14).

### **Comparação entre os cenários simulados e os dados de campo**

A comparação entre os dados de campo e os cenários simulados foi realizada em função do comprimento da pluma de benzeno simulada e daquela resultante dos monitoramentos do composto químico de interesse da área estudada.

O avanço longitudinal das plumas de benzeno ao longo do tempo (distância x tempo), para os diversos cenários de produtos derramados (Figura 10, Tabela 10) foi estimado em função de uma curva que relaciona a distância da fonte ao longo do tempo. Para elaboração desse gráfico foram criadas faixas de distância no sentido longitudinal da pluma,

considerando o sentido preferencial do fluxo subterrâneo. As faixas foram escolhidas a partir dos dados de monitoramento de campo. As linhas foram estabelecidas como linhas que tangenciassem poços de monitoramento na área. A ausência de continuidade no monitoramento dos dados de campo, realizado por diversas empresas, em poços diferentes ao longo do tempo, justificou a metodologia escolhida. O modelo matemático SCBR gera gráficos de concentração por tempo para inspetores de ponto e gráficos de concentração x distância para inspetores de polilinhas, porém não gera curvas de distância por tempo.

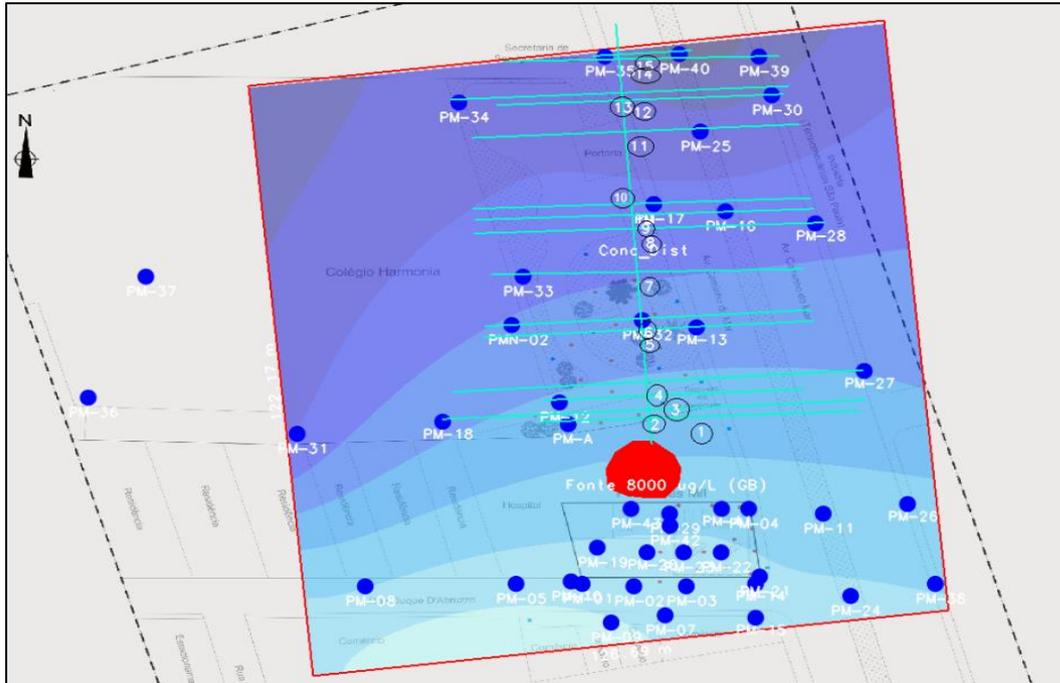
Além disso, foi estabelecido 1 (um) ponto de inspeção (ferramenta SCBR) para a visualização da concentração de benzeno na pluma para os diversos cenários simulados, sobre a fonte (0,0 metros), .

A Tabela 15 e Figura 11 a seguir demonstram as faixas de distância longitudinais estabelecidas ao sentido do fluxo subterrâneo de forma a tangenciar poços de monitoramento da área do posto Gás Mil. As faixas de distâncias tiveram como base a distância dos poços monitorados do estudo de caso. A quantidade de faixas visou gerar uma curva para os gráficos de concentração ao longo do tempo.

Os dados espaço-temporais do progresso das plumas dissolvidas (distância longitudinal em metros por tempo em meses), e os dados de concentração (concentração em  $\mu\text{g/L}$  por tempo em meses) foram transcritos em planilhas EXCEL para visualização gráfica. Com isso foi possível apresentar comparações entre os resultados das simulações dos diversos combustíveis, de forma a melhor entender a influência do etanol em um derramamento de combustível derivado de petróleo e estimativa da idade da fonte de contaminação.

**Tabela 15:** Faixas de distâncias longitudinais (estabelecidas) ao sentido de fluxo subterrâneo.

<b>Faixa</b>	<b>Distância (m)</b>
<b>0</b>	0,00
<b>1</b>	5,00
<b>2</b>	6,50
<b>3</b>	9,00
<b>4</b>	11,50
<b>5</b>	21,50
<b>6</b>	24,30
<b>7</b>	32,80
<b>8</b>	41,55
<b>9</b>	44,65
<b>10</b>	46,45
<b>11</b>	61,45
<b>12</b>	68,45
<b>13</b>	69,75
<b>14</b>	76,75
<b>15</b>	78,05



**Figura 11:** Faixas de distância longitudinais (estabelecidas) ao sentido do fluxo subterrâneo para geração de curva distância da fonte ao longo do tempo.



## 5 RESULTADOS

### 5.1 CALIBRAÇÃO DO MODELO SCBR

A simulação do fluxo subterrâneo foi realizada utilizando-se os dados de entrada para a caracterização da condutividade hidráulica e dos parâmetros físicos do solo (Tabela 8). Os dados de entrada de carga hidráulica utilizados nas simulações e na calibração do modelo se encontram no Anexo A. A Tabela 16 mostra o resumo da análise residual dos valores de carga hidráulica simulados.

**Tabela 16:** Análise residual quantitativa dos valores de carga hidráulica medidos e simulados.

<b>Data do Monitoramento</b>	<b>06/01/2012</b>
<b>Amplitude</b>	3,31 10 <sup>0</sup> m
<b>Média Residual</b>	-7,65 10 <sup>-2</sup> m
<b>Desvio Padrão</b>	4,13 10 <sup>-1</sup> m
<b>Média Residual Absoluta</b>	2,19 10 <sup>-1</sup> m
<b>Soma dos Quadrados dos Resíduos</b>	6,71 10 <sup>0</sup> m <sup>2</sup>
<b>Resíduo Mínimo</b>	-4,18 10 <sup>-3</sup> m
<b>Resíduo Máximo</b>	2,26 10 <sup>0</sup> m
<b>Quociente (Desvio Padrão/Amplitude)</b>	<b>12,48%</b>
<b>Quociente (Média Residual Absoluta/Amplitude)</b>	6,61%

Como o valor do quociente entre desvio padrão e amplitude está abaixo de 15%, conforme recomendado (ANDERSON & WOESSNER, 1992), considerou-se o modelo calibrado.

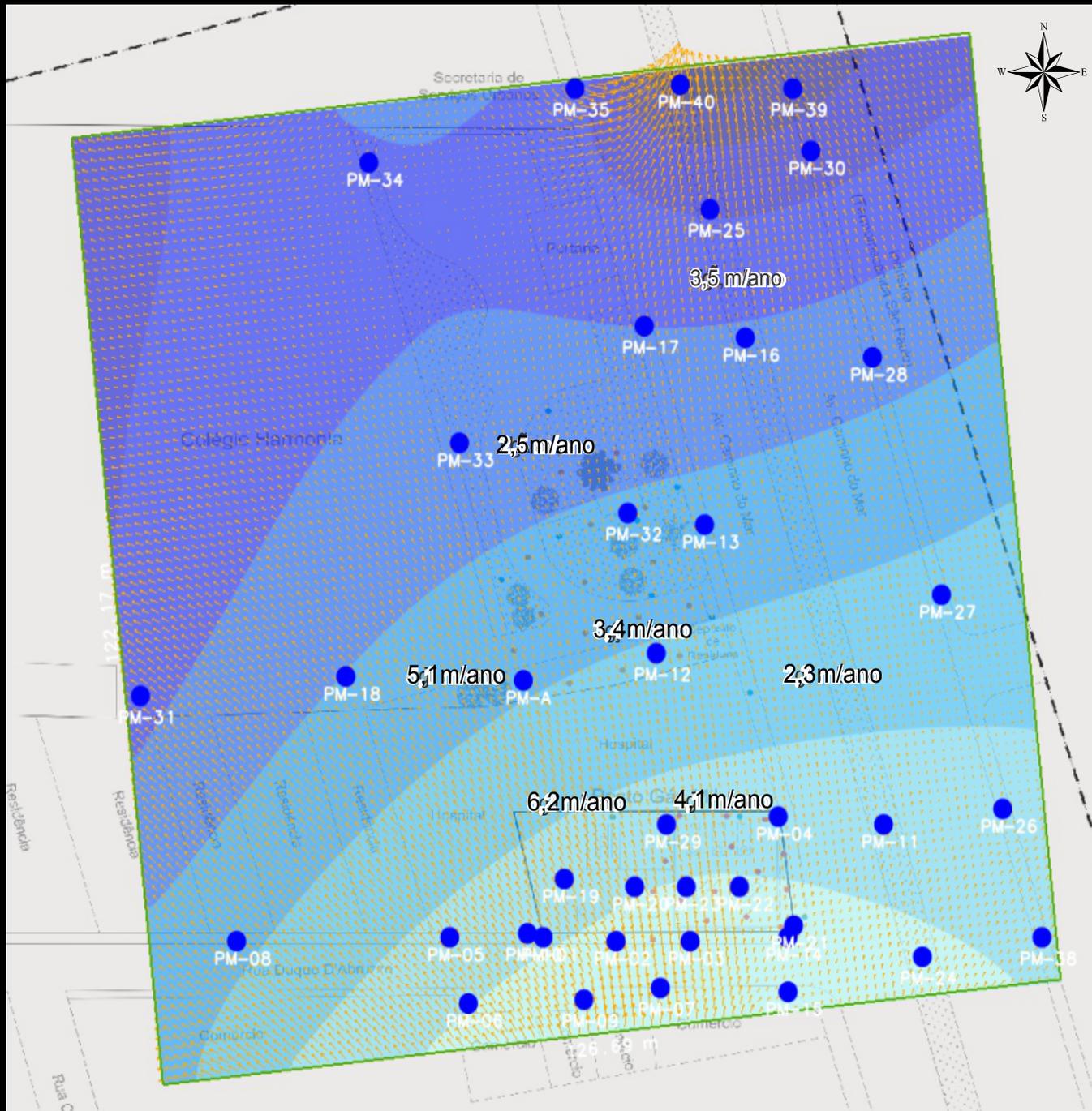
### 5.2 FLUXO SUBTERRÂNEO

A partir do modelo de fluxo calibrado foi possível determinar o comportamento do fluxo subterrâneo a partir dos dados de entrada de carga hidráulica (Anexo A).

O mapa potenciométrico (Figura 12) contém o gradiente hidráulico e velocidades, e o mapa de condutividade hidráulica é apresentado na Figura 13. Os resultados das simulações indicaram que o escoamento

subterrâneo ocorre preferencialmente no sentido de sudoeste-nordeste, com pequenas inflexões para leste ou oeste (Figura 12). Em relação à magnitude da velocidade da água subterrânea, os valores variam de 2,3m/ano a 6,2 m/ano, sendo as maiores velocidades na porção sudoeste do domínio de simulação (próximo à área do posto Gás Mil) e as menores na porção nordeste e leste conforme destacado no mapa (Figura 12).

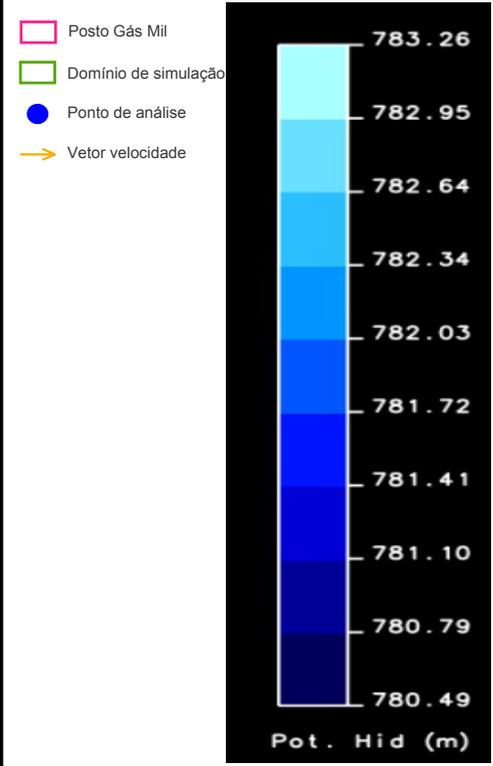
O mapa de condutividade hidráulica simulado com o modelo SCBR (Figura 13) demonstra uma maior condutividade hidráulica na porção sul dentro do empreendimento, sendo esta condutividade na ordem de  $1,1 \times 10^{-4}$  [cm/s], e as menores condutividades na porção norte e nordeste do domínio de simulação, com valores na ordem de  $3,1 \times 10^{-5}$  [cm/s], convergindo com as características encontradas para o solo amostrado da área do posto Gás Mil, caracterizadas como argila siltosa e por vezes argila arenosa.



MAPA ÍNDICE



LEGENDA



Engenharia Sanitária e Ambiental

PROJETO	REMA, 2014		
ÁREA	BR - POSTO GÁS MIL - SÃO BERNARDO DO CAMPO/SP		
TÍTULO	Figura 12: Mapa potencimétrico para a área do posto Gás Mil		
PROJ.	UFSC	FORMATO	A4
DATA	16/01/2017	ESCALA	Gráfica
		SOFTWARE	SCBR/ARCGIS 10
		FOLHA	1 de 1

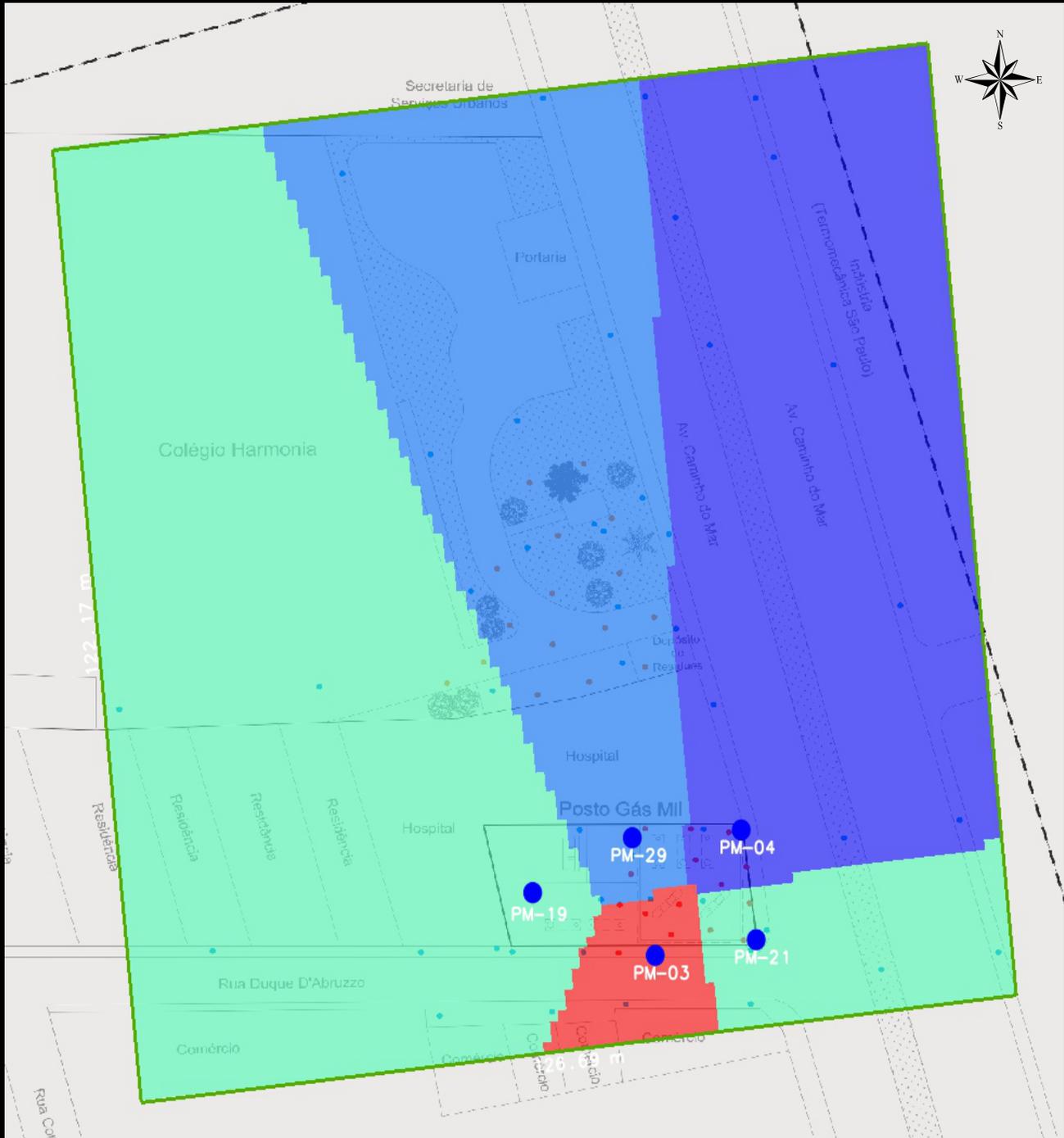
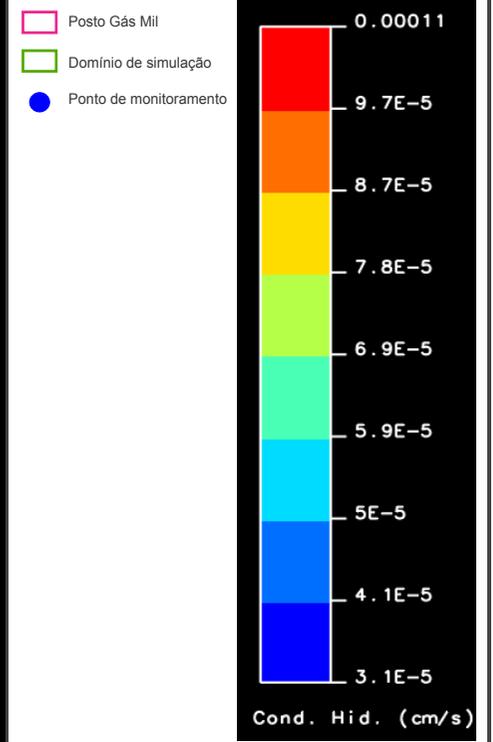
Figura 12



MAPA ÍNDICE



LEGENDA



Engenharia Sanitária e Ambiental

PROJETO REMA, 2014

ÁREA BR - POSTO GÁS MIL - SÃO BERNARDO DO CAMPO/SP

TÍTULO Figura 13: Mapa de condutividade hidráulica da área do posto Gás Mil

PROJ. UFSC	FORMATO A4	SOFTWARE SCBR/ARCGIS 10
DATA 16/01/2017	ESCALA Gráfica	FOLHA 1 de 1

Figura 13



### 5.3 GEOMETRIA DA FONTE

A partir da inserção dos dados de concentração de benzeno ( $\mu\text{g/L}$ ) de 16/07/2011 (Apêndice A) no *software* SURFER 12 foi feita a interpolação pela metodologia da mínima curvatura para visualização do gradiente de concentração e delimitação da fonte de contaminação (pluma de fase livre) apresentada pela Figura 14.

A delimitação da fonte de fase livre foi realizada para a maior concentração medida, concentrações acima de  $8.000 \mu\text{g/L}$  de benzeno (Figura 14) tendo sua medida longitudinal de 12,10m e transversal de 14,66m, espessura uniforme de 1,00m e sua área foi medida em  $137,59\text{m}^2$ , resultando em um volume da fonte igual a  $137,59\text{m}^3$ .

Através das coordenadas dos vértices gerados pelo SURFER 12 foi possível delimitar a fonte no modelo SCBR, conforme Tabela 17.

**Tabela 17:** Coordenadas dos vértices do contorno da fonte de contaminação (formato de inserção no modelo).

<b>Coordenadas da Fonte</b>
(339898,62933; 7382096,666820); (339895,93126; 7382097,41619);
(339894,80559; 7382099,05934); (339894,58499; 7382102,21308);
(339896,43769; 7382105,25328); (339899,79836; 7382107,28804);
(339904,10842; 7382107,60481); (339908,14298; 7382105,09430);
(339909,56382; 7382101,80368); (339909,13971; 7382098,51306);
(339906,30006; 7382095,75500); (339903,01260; 7382096,13906)



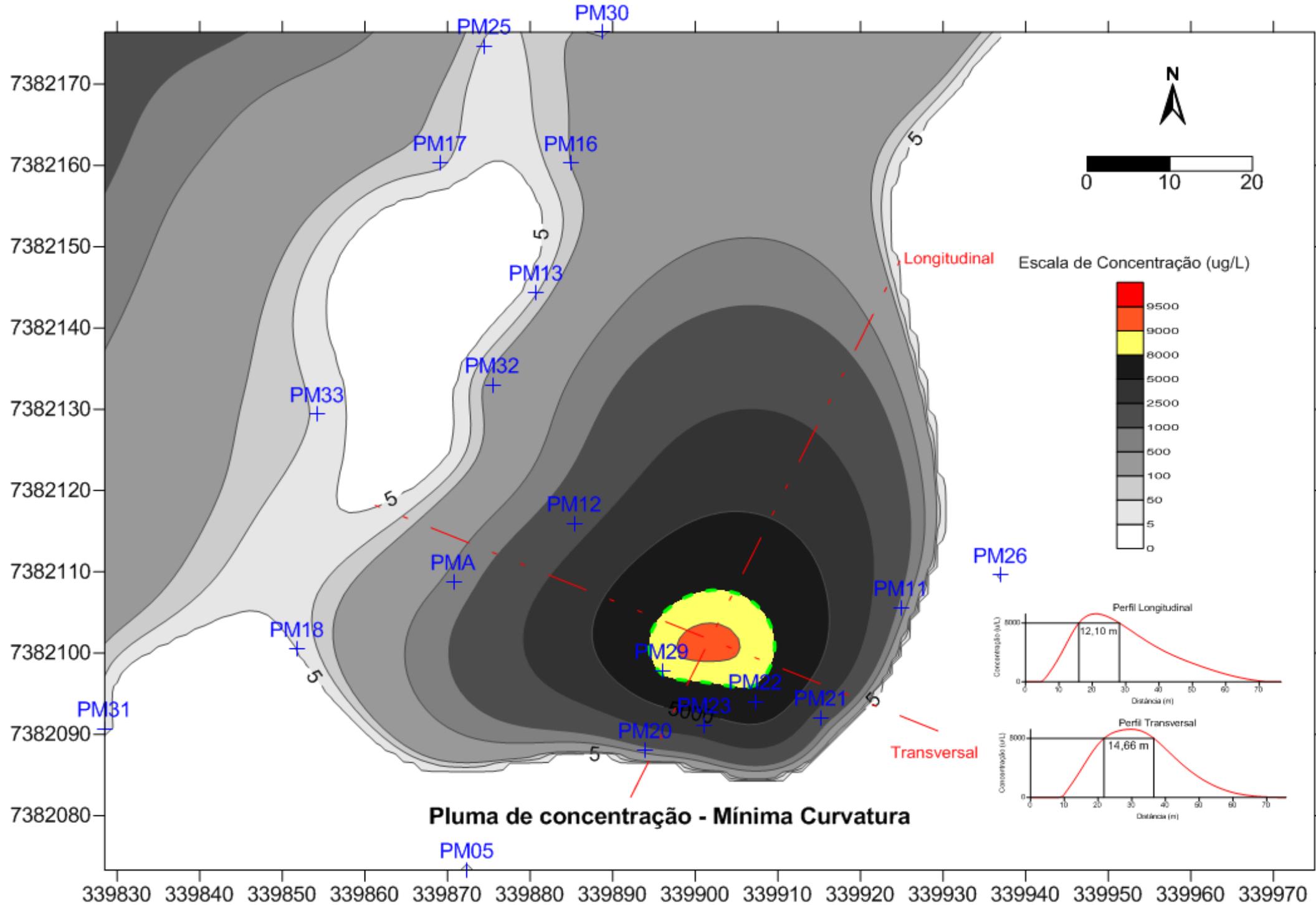


Figura 14: Pluma de concentração de Benzeno pelo metodo da mínimacurvatura a partir de concentrações medidas em 16/07/2011.



#### 5.4 INFLUÊNCIA DO ETANOL NA PLUMA DE BENZENO PARA OS CENÁRIOS DE CONTAMINAÇÃO

O composto benzeno está presente nos 3 (três) combustíveis simulados (diesel, gasolina brasileira e gasolina pura). Como não havia informação sobre o tipo de combustível derramado e/ou seu volume, considerou-se a possibilidade de vazamento de diferentes combustíveis, conforme especificado no item 4.3.2 (Tabela 10). Para avaliar a influência do etanol nos vazamentos de combustíveis escolheu-se o comprimento da pluma de benzeno como referência para comparação entre dados simulados e medidos em campo. Ainda que existissem dados de campo para as concentrações de benzeno, elas não foram utilizadas para comparação com as concentrações das plumas simuladas já que uma quantidade de dados elevada é necessária para a produção de resultados confiáveis.

Os cenários simulados (Tabela 10) incluíram os combustíveis gasolina (pura e comercial) e diesel, com e sem a presença de etanol, considerando o composto benzeno com biodegradação igual a  $0,81 \text{ a}^{-1}$  e a meia-vida do etanol 1 ano. Para todos os cenários o volume derramado ( $10 \text{ m}^3$ ) e o volume da fonte (área da fonte e espessura da fonte =  $137,59 \text{ m}^3$ ) foram iguais.

O comprimento da pluma de benzeno observado (medido), para as concentrações de benzeno superiores a  $5 \mu\text{g/L}$ , nos anos de 2011, 2012 e 2013 foi de 68,45m, 24,3m e 68,45m, respectivamente (Tabela 18). A pluma em 2012 teve uma extensão menor, porém poucos poços foram monitorados neste ano e destes nenhum se situava nas faixas mais distantes adotadas, não tendo sido possível identificar se houve realmente uma retração da pluma, ou se o comprimento de pluma se manteve constante a partir de 2011, em torno de 70 m da fonte. Para a comparação dos dados de campo com os dados simulados considerou-se que o comprimento máximo da pluma monitorada foi de aprox. 70 m.

**Tabela 18:** Concentrações de benzeno medidas na área para faixas de distância 1 e 12 (5,00 e 68,45 m) nos anos de 2011, 2012 e 2013.

<b>Concentrações de Benzeno para os cenários medidos (ug/L)</b>		
<b>Ano</b>	<b>Faixa 1 (5,00 m) - PMA</b>	<b>Faixa 12 (68,45 m) - PM30</b>
<b>2011</b>	677,00	74,70
<b>2012</b>	-	-
<b>2013</b>	102,60	36,80

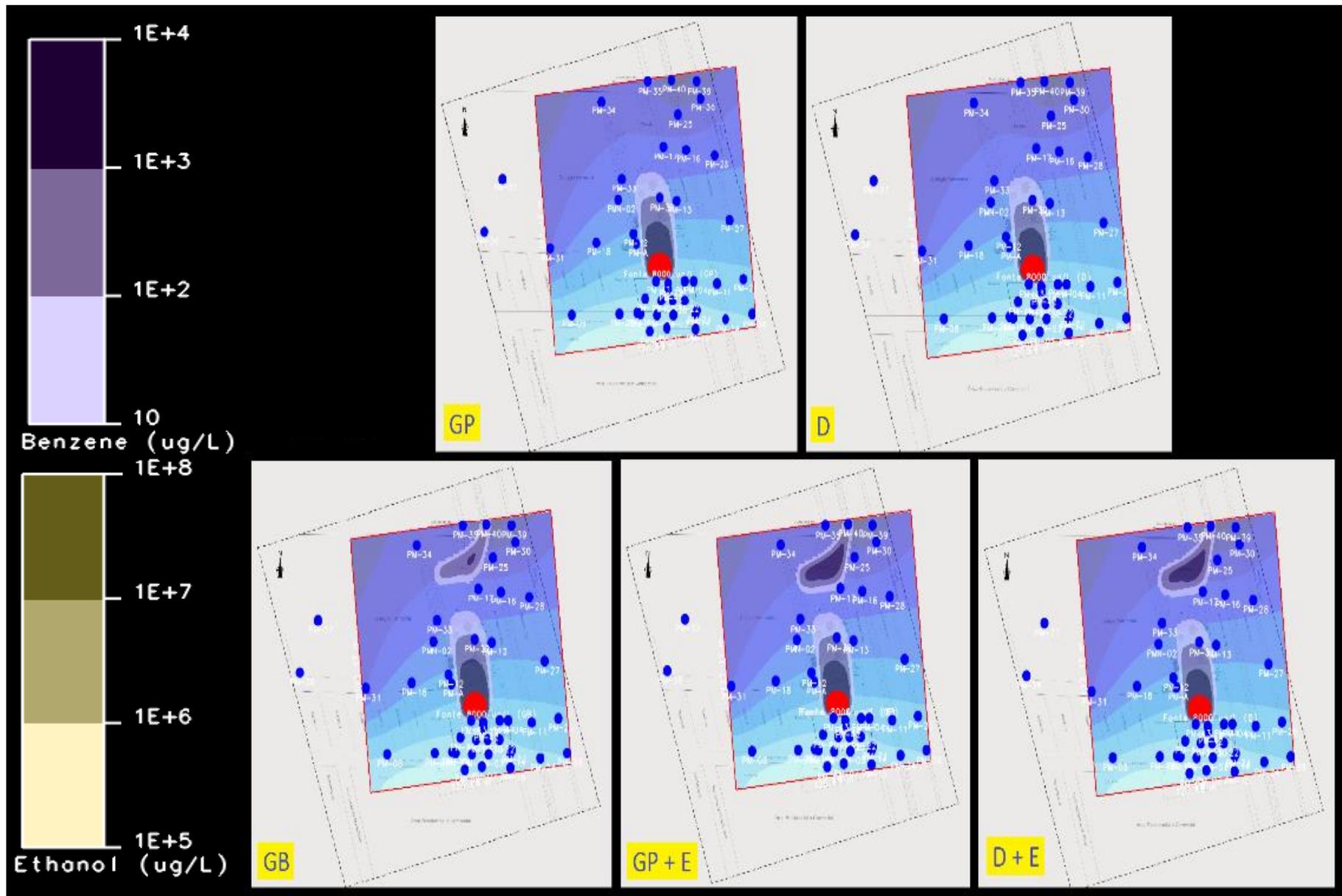
Os dados do monitoramento do benzeno nos anos de 2011, 2012 e 2013 estão no Anexo B.

Se considerarmos o tempo de simulação 5, 10 e 15 anos para os cenários sem etanol (GP e D), a pluma de benzeno atinge aprox. 25 metros, 40 metros e 40 metros, respectivamente. Após 10 anos estas plumas apresentam uma leve tendência de diminuição no comprimento de pluma (Figura 16 e Figura 18 (b)).

Já para os cenários com a presença de etanol (GB, GP+E, D+E), nos tempos de simulação 5, 10 e 15 anos, as plumas de benzeno apresentam 25 metros, 45 metros e 60 metros (Figura 17). Para os três cenários simulados com a presença do etanol não foram observadas diferenças significativas entre os comprimentos das plumas (Figuras 15 e Figura 18(a)).

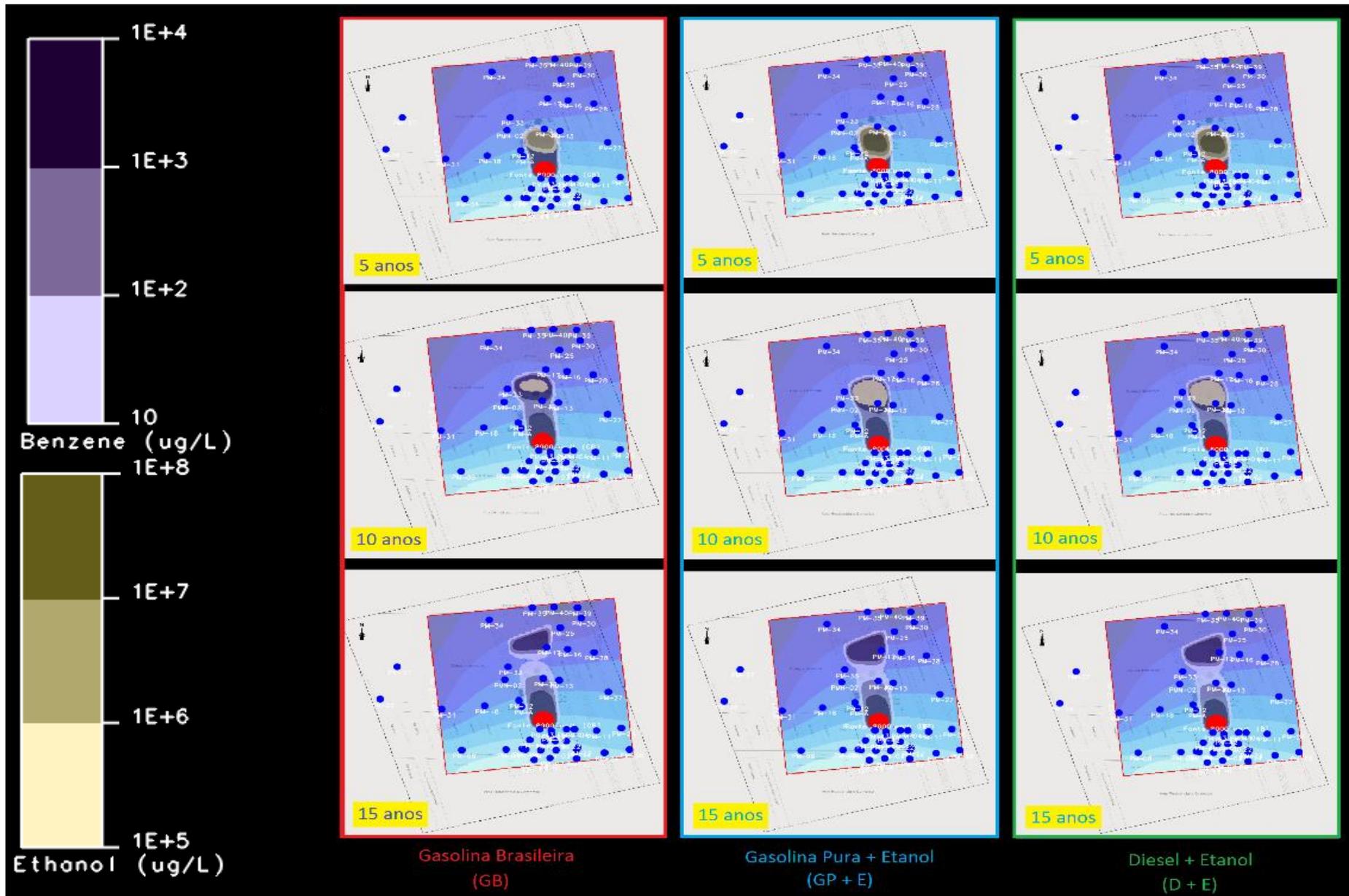
Tendo em vista que o comprimento máximo da pluma monitorada em campo (Gás Mil) foi de aproximadamente 70 metros, a pluma de benzeno no modelo SCBR foi simulada buscando verificar para que cenários (Tabela 10) a pluma atingiria os 70 metros observados em campo. Assim, para o cenário com o coeficiente de biodegradação igual a  $0,81 \text{ a}^{-1}$ , somente as plumas de benzeno com a presença de etanol (GB, GP+E, D+E) chegariam a 70 metros após aproximadamente 16 anos. O comprimento máximo das plumas de benzeno (GP, D) sem etanol foi de 40 metros (Figura 18) para o mesmo período (Figura 15). Na Figura 15 observa-se que a pluma de benzeno se divide nos cenários com etanol e é possível que no monitoramento em campo de 2012, a divisão da pluma não tenha sido considerada, e, com isso, o monitoramento em poços entre as duas plumas divididas possa ter levado à conclusão que a extensão da pluma era inferior à sua real dimensão.

Os dados das plumas de benzeno simuladas, utilizados para construção das curvas da Figura 18 estão no Apêndice D.



**Figura 15:** Plumas de benzeno simuladas para idade de 18 anos ( $K_{\text{benzeno}}=0,81\text{ano}^{-1}$ ;  $T_{1/2\text{etanol}}=1,0\text{ ano}$ ) -  $v = 4,74\text{ m/ano}$  próximo a fonte.





**Figura 16:** Plumas de benzeno simuladas (GB, GP e D) para idades de 5, 10 e 15 anos ( $K_{\text{benzeno}}=0,81\text{ano}^{-1}$ ;  $T_{1/2\text{etanol}}=1,0\text{ano}$ ) -  $v = 4,74\text{ m/ano}$  próximo a fonte.



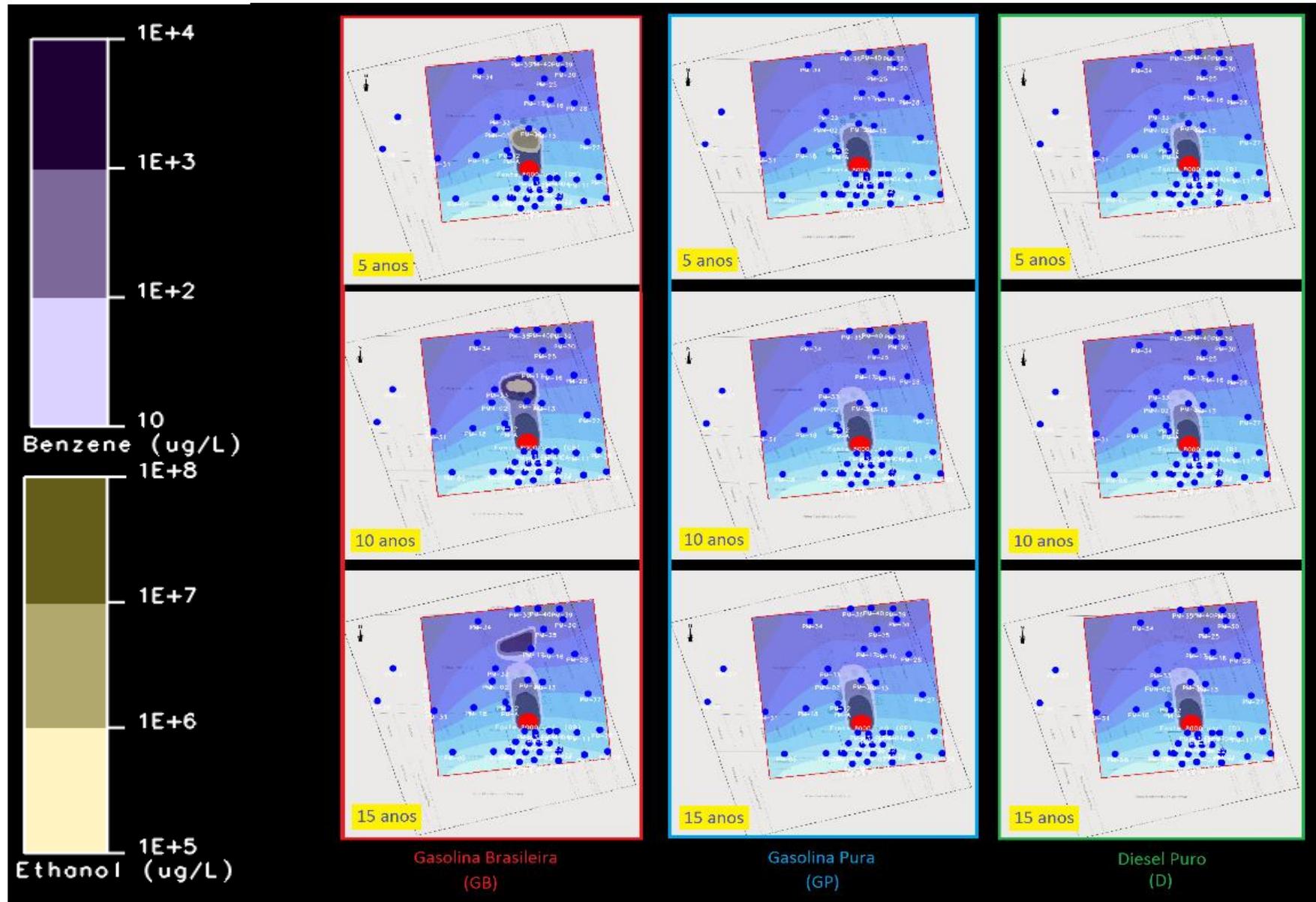
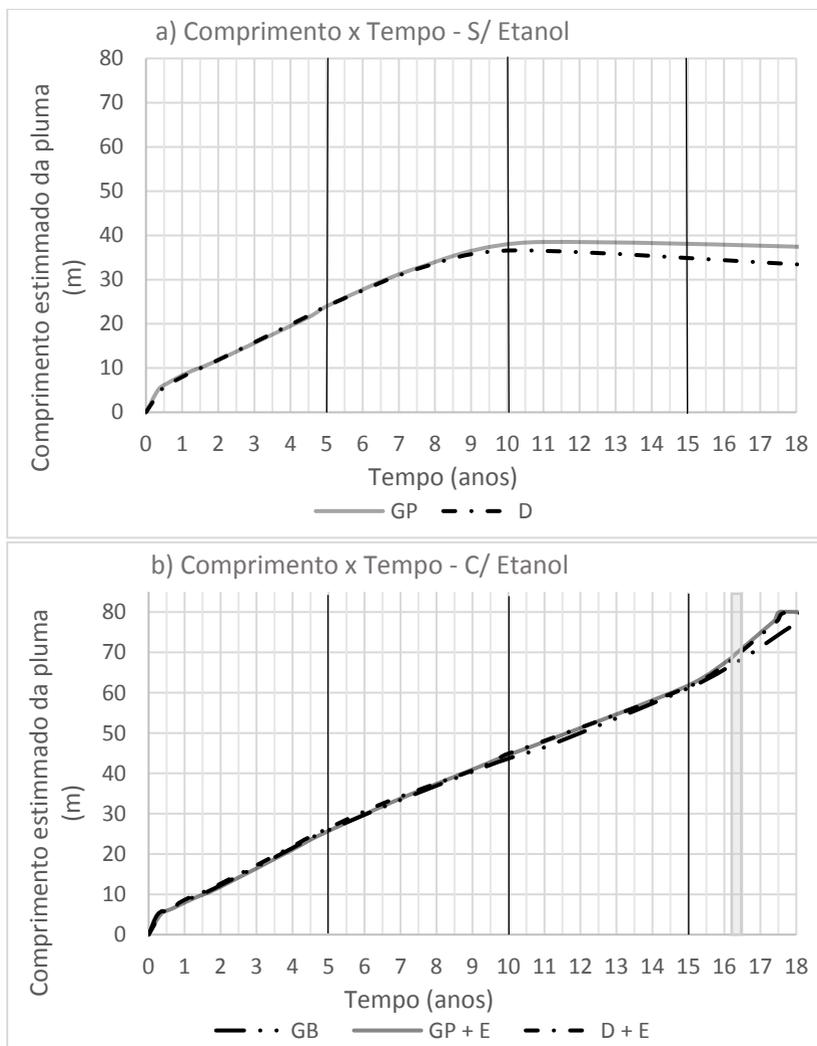


Figura 17: Plumas de benzeno simuladas (GB, GP + E e D + E) para idades de 5, 10 e 15 anos ( $K_{benzeno}=0,81\text{ano}^{-1}$ ;  $T_{1/2etanol}=1,0\text{ano}$ ) -  $v = 4,74\text{ m/ano}$  próximo a fonte.





**Figura 18:** Comparação entre os comprimentos das plumas de benzeno simuladas sem etanol (a) e com etanol (b) ( $K_{\text{benzeno}}=0,81\text{ano}^{-1}$ ;  $T_{1/2\text{etanol}}=1,0\text{ano}$ ) -  $v = 4,74 \text{ m/ano}$  próximo a fonte.

De forma que a distância atingida na simulação para a pluma de benzeno par aos combustíveis puros GP e D é de aproximadamente 40 metros, muito inferior à medida máxima medida em campo (aprox. 70 metros). Com isso, para as condições (hidrogeológicas e coeficiente de biodegradação) simuladas nos cenários, não haveria possibilidade de o derramamento em estudo ter sido de combustíveis puros.

Para os combustíveis com a presença de etanol (GB, GP+E e D+E), ainda que a pluma de benzeno tenha atingido aproximadamente 70 metros de distância da fonte, conforme os dados monitorados do estudo de campo (2011 e 2013), suas concentrações dependem da solubilidade efetiva do benzeno (eq. 3.18) em cada um dos combustíveis.

A fim de avaliar a influência do etanol sobre a concentração do benzeno nos combustíveis Diesel e Gasolina Pura quando estes são simulados concomitantemente com o etanol, identificou-se as concentrações de solubilidade do benzeno nos três cenários com etanol (GB, D+E e GP+E), com e sem efeito cossolvência e nas iterações numéricas zero e um (Tabela 19).

**Tabela 19:** Concentrações de solubilidade de benzeno com efeito da cossolvência do etanol.

Combustível	Fração volumétrica de Benzeno T=0	C <sub>solubilidade</sub> benzeno (mg/L) T=0	C <sub>solubilidade</sub> benzeno (mg/L) T=1	Fração volumétrica de etanol no meio aquoso T=1	C <sub>solubilidade</sub> máx benzeno com efeito de cossolvência (mg/L) T=1
GB	0,402	10,8	14,1	0,263	21,4
GP	0,5288	14,2	14,2	-	-
D	0,2044	10,8	10,1	-	-
GP + E	0,5288	14,2	14,2	0,374	25,5
D + E	0,2044	10,8	10,1	0,374	19,4

Fonte: Saída do simulador – SCBR (versão 3.5).

Em relação aos compostos aromáticos, o modelo SCBR calcula em primeiro lugar (iteração zero, T=0) a denominada concentração prescrita, em função da fração volumétrica do composto no combustível (Tabelas 12, 13 e 14), antes do transporte do volume derramado para a denominada zona de mistura (Figura 9). Após a transferência de massa (benzeno) da fonte para a zona de mistura (iteração 1) e nas subseqüentes iterações, novas concentrações são calculadas em função do volume do produto e do composto restantes na fonte. No modelo SCBR, a transferência do etanol para o meio subterrâneo é considerada instantânea. Na iteração 1,

com o etanol já presente no meio subterrâneo, é calculada a fração volumétrica do etanol no meio aquoso (fVe) e a concentração do composto aromático com o efeito cossolvência (Tabela 19). Tanto a concentração de solubilidade (Lei de Raoult, equações 3), como a concentração em função do efeito cossolvência (equação 3.20) variam ao longo do tempo em função da variação da fração molar do composto (equação 3.16) e da fração volumétrica do etanol no meio aquoso (equação 3.15). Na saída do simulador do SCBR, na iteração 1 ( $t=1$ ) são realizadas duas quantificações, a concentração de solubilidade do benzeno após parte do volume ter sido transportado para a zona de mistura, assim como a concentração de solubilidade considerando o efeito cossolvência. A saída do cálculo das concentrações do benzeno e etanol realizado pelo SCBR pode ser observada no Apêndice B.

Ainda que o modelo SCBR considere a influência do etanol no comprimento de pluma do benzeno no Diesel e Gasolina na Pura quando estes combustíveis são simulados juntos com o etanol, ele não quantifica o efeito cossolvência para o benzeno nos compostos Diesel e Gasolina Pura. Assim, o valor apresentado na Tabela 19 representa o valor quantificado a partir das equações (3.15 e 3.18, 3.19). A quantificação da concentração de solubilidade do benzeno com efeito cossolvência dos combustíveis Diesel e Gasolina Pura teve como objetivo comparar as mesmas com as concentrações obtidas nas simulações do benzeno nestes combustíveis sob a influência do etanol. O valor da fVE (eq. 3.15) para o Diesel e Gasolina Pura é superior àquele da gasolina brasileira porque o volume derramado do etanol nas simulações do diesel e gasolina pura foi de  $10 \text{ m}^3$  enquanto que no caso da gasolina brasileira foram  $2,4 \text{ m}^3$  (24% do volume derramado =  $10 \text{ m}^3$ ). No Apêndice C estão as saídas do simulador que deram origem à quantificação da fração volumétrica aquosa do etanol.

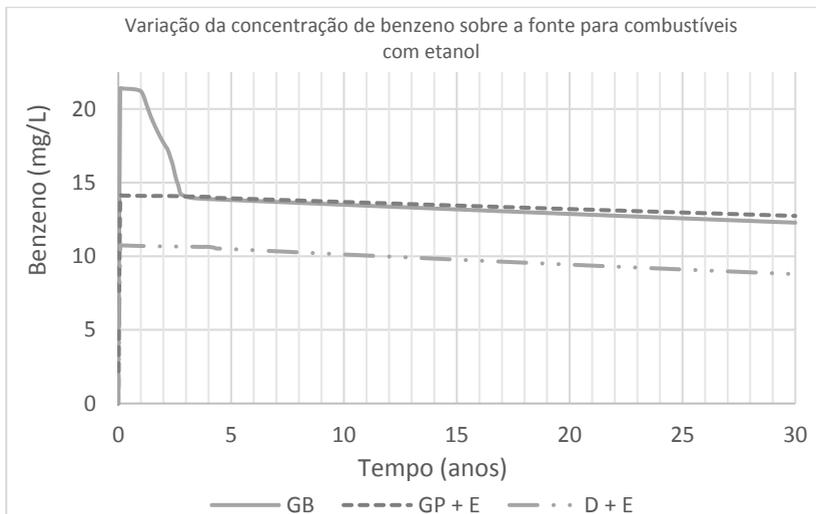
Por meio de um inspetor de ponto na fonte, foi avaliada a concentração do benzeno nos diferentes combustíveis ao longo do tempo (Figuras 15, 16 e 17). Os dados de concentração no tempo de benzeno e etanol no ponto inspetor podem ser visualizados no Apêndice D.

Na região da fonte (Figura 19), a concentração do benzeno na GB para os primeiros 3 anos é a mais elevada dos três combustíveis sob a influência do etanol, se aproximando do valor obtido para a concentração de solubilidade com o efeito cossolvência (Tabela 19). A partir de 3 anos, a concentração da GB e da GP+E são semelhantes até 30 anos. A concentração do benzeno do diesel com etanol é a menor dos combustíveis citados. Destaca-se que a concentração do benzeno da GB tenha atingiu a concentração quantificada no modelo para o efeito

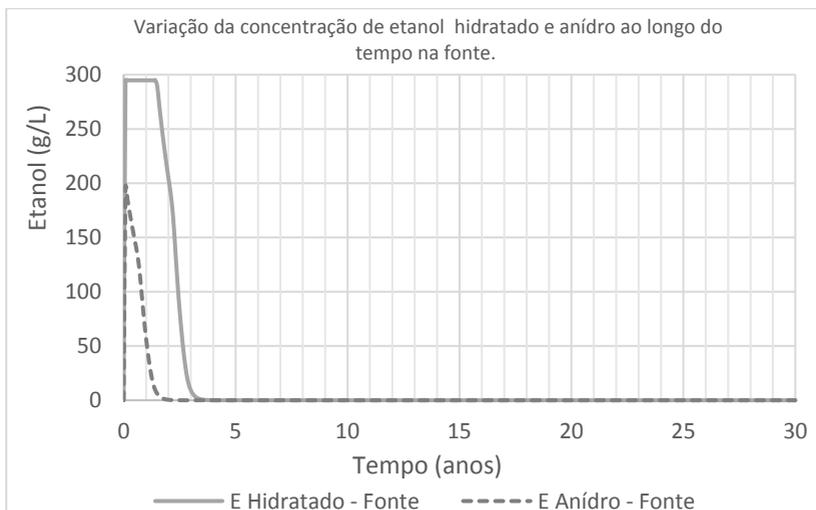
cossolvência, as concentrações da GP+E e do D+E não se elevaram além dos valores obtidos para a iteração zero e 1. Assim, não ficou claro como o modelo matemático SCBR simula a influência do etanol quando simulado em separado para os demais combustíveis. Por um lado, o comprimento de pluma aumenta significativamente se comparado com os combustíveis (GP e D) sem etanol, mas por outro lado não se verifica alteração no valor da concentração do benzeno para ambos em função do efeito cossolvência.

Além disso, recomenda-se verificar quais as melhores configurações para o volume de fonte tanto para os produtos (GB, GP e D) como para o etanol a fim de manter a concentração dos aromáticos, no caso específico analisado, do benzeno, na faixa de valores considerados como prescritos no modelo. Para a geometria e configuração de fonte escolhida neste trabalho os valores de concentração de solubilidade do benzeno para a GB estão distantes da concentração denominada no modelo como prescrita (10,8). Para os combustíveis GP e D, as concentrações de solubilidade (14,2 e 10,8) ao longo do tempo ficaram equivalentes às concentrações prescritas (14,2 e 10,1, respectivamente).

Em relação ao etanol, para o volume derramado na GB (2,4 m<sup>3</sup>) e para o etanol hidratado (10 m<sup>3</sup>) as concentrações máximas de 200 e 300 g/L (Apêndice D) são muito elevadas se considerarmos os valores obtidos em campo. Numa liberação de E95 (FREITAS & BAKER, 2011) em um aquífero arenoso, a fração volumétrica foi 1,62% para a concentração máxima de etanol (12.762 mg.L<sup>-1</sup>). Ao comparar as frações volumétricas do etanol no meio aquoso simulado com os valores de campo, a diferença é superior a uma ordem de grandeza. Neste sentido, é relevante avaliar as configurações de fonte do etanol a fim de permitir que os valores simulados se aproximem dos valores de campo.



**Figura 19:** Comparação entre as concentrações de benzeno sobre as fontes simuladas com etanol ( $K_{\text{benzeno}}=0,81\text{ano}^{-1}$ ;  $T_{1/2\text{etanol}}=1,0\text{ano}$ ) -  $v = 4,95\text{ m/ano}$ . A partir de um inspetor de ponto na fonte.



**Figura 20:** Comparação entre as concentrações de etanol simuladas para etanol puro (hidratado) e para o etanol (anidro) na gasolina brasileira sobre a fonte ( $K_{\text{benzeno}}=0,81\text{ano}^{-1}$ ;  $T_{1/2\text{etanol}}=1,0\text{ano}$ ).



## 6 CONCLUSÃO

Neste trabalho é abordada a influência do etanol sobre os compostos BTEX na determinação da idade da fonte de contaminação. Dada a ausência de dados da área de estudo (posto de abastecimento de combustíveis Gás Mil-SP) sobre o volume e produto derramado, foram criados cenários para vazamentos dos produtos presentes na área (gasolina brasileira, gasolina pura, diesel e etanol). Por meio da simulação de cenários de contaminação com e sem etanol no modelo SCBR (Solução Corretiva Baseada no Risco) foi avaliada a influência do álcool no comprimento de pluma do benzeno e em suas concentrações para combustíveis considerados no estudo.

Com base nos dados hidrogeológicos da área de estudo foi simulado e calibrado o fluxo subterrâneo. O comprimento de pluma do benzeno, para concentrações acima de 5 ug/L, foi escolhido como critério para comparar as simulações com o modelo SCBR e os dados de campo, o qual foi estimado em aproximadamente 70 metros. A ausência de dados históricos que permitissem a quantificação do coeficiente de biodegradação do benzeno para os dados de campo levou à escolha do coeficiente de biodegradação de um estudo de campo ( $0,81 \text{ a}^{-1}$ ) na Ressacada (Florianópolis-SC) para as simulações. Para o etanol, a meia-vida utilizada foi de 1 ano.

As principais conclusões desse trabalho são:

- As plumas simuladas de benzeno para os combustíveis puros (gasolina pura e diesel) não atingem o comprimento longitudinal medido em campo de 68,45 metros;
- As plumas simuladas de benzeno para os combustíveis misturados ao etanol (gasolina brasileira, gasolina pura ou diesel com etanol) atingem o comprimento longitudinal medido em campo de 68,45 metros em um tempo aproximado de 16 anos;
- As concentrações do benzeno na gasolina brasileira se aproximaram da concentração estimada com o efeito cossolvente. Para o D+E e GP+E, ainda que o comprimento de pluma com a presença de etanol tenha sido significativamente maior que sem o álcool, não foi possível verificar alteração na concentração de solubilidade;
- Dada as incertezas dos dados utilizados para os cenários apresentados, a estimativa de 16 anos para a idade da fonte deve ser reavaliada em função de dados de campo mais atualizados;

- O modelo SCBR se mostrou apto para simular a influência do etanol na estimativa da idade da fonte, sendo necessário reavaliar as configurações de fonte e verificar a implementação numérica no modelo da influência do etanol para os combustíveis como o Diesel e a Gasolina Pura.

## 7 RECOMENDAÇÕES

A fim de reduzir as incertezas na avaliação da influência do etanol na estimativa da idade da fonte de contaminação, recomenda-se no gerenciamento de áreas impactadas a aquisição dos seguintes dados:

- Monitoramentos de concentrações de compostos BTEX na água subterrânea com maior regularidade no conjunto de poços monitorados, mantendo períodos equidistantes entre um monitoramento e outro;
- Monitoramentos de concentrações de etanol na água subterrânea, realizados nas mesmas datas que os compostos BTEX;
- Monitoramentos de fase livre de forma a auxiliar na definição da geometria da pluma quando existente;
- Monitoramento das concentrações dos subprodutos metabólicos acetato e metano nos mesmos poços e datas onde forem monitorados os compostos BTEX, importantes na avaliação da estimativa da idade da fonte, compostos que podem ter suas concentrações elevadas pela degradação preferencial do etanol, possibilitando uma inibição na biodegradação inicial do benzeno na área.

Em relação ao estudo realizado neste trabalho é relevante avaliar a implementação no modelo numérico da influência do etanol no SCBR, quando o etanol é simulado juntamente com compostos aromáticos dos combustíveis (diesel e gasolina pura), a fim facilitar a compreensão dos resultados obtidos.

Além disso, é relevante que sejam realizadas simulações para avaliar também o comportamento de compostos de baixa solubilidade presentes em combustíveis derivados de petróleo como, por exemplo, tolueno, etilbenzeno e xilenos, também compostos BTEX.



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ALVAREZ, P. J. J.; HEATHCOTE, R. C.; POWERS, S. **Caution against interpreting gasoline release dates based on BTEX ratios in groundwater**. Ground Water Monitoring and Remediation. v.18(4), p.69-76, 1998.

ANDERSON, M. P.; WOESSNER, W. W. **Applied groundwater modeling: simulation of flow and advective transport**. Academic PRESS Inc. p.381. 1992.

ANGEL BRASIL. **Relatório de ensaio piloto de remediação**. ANGEL BRASIL Geologia e Meio Ambiente Ltda. maio de 2013.

ANGEL BRASIL. **Relatório de implantação do sistema de remediação ambiental**. ANGEL BRASIL Geologia e Meio Ambiental Ltda. maio de 2013.

ANGEL BRASIL. **Relatório de operação do sistema de remediação ambiental 3º trimestre de operação agosto/2013 a outubro/2013**. ANGEL BRASIL Geologia e Meio Ambiente Ltda. Novembro de 2013.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2015**. Rio de Janeiro. ANP, 2015.

ASTM **D5490-93: Standard guide for comparing groundwater flow model simulations step-specific informations**. 2008a.

ASTM. **D5981-96: Standard guide for calibrating groundwater flow model application**. 2008b.

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

BIZERRIL, M. X.; GASTAL, M. L. **Metodologia de Pesquisa Científica**. Curso de Especialização e Mestrado em: Gestão e Auditoria Ambiental. FUNIBER.

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

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

BRATBERG, D. & HOPKINS, L. **Risk based corrective action and risk assessment procedures in the United States: a 1995 survey.** Proceedings of the 1995 Petroleum Hydrocarbon and Organic Chemical in Ground Water: Prevention, Detection, and Restoration Conference, Houston, Texas. 1995, p.25-31.

CARMO A. M.; LAKHWINDER S. H.; MICHAEL L. T. Sorption of Hydrophobic Organic Compounds by Soil Materials: Application of Unit Equivalent Freundlich Coefficients. **Environmental Science & Technology**, v.34, n.20, p. 4363-4369, 2000.

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. DEUTSCHE GESELLSCHAFT FÜR TECHNISCHE ZUSAMMENARBEIT (GTZ). **Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas.** 2. ed. São Paulo, SP: Ed. CETESB, 2001. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/>>.

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Decisão de Diretoria 045/2014/E/C/I**, de 20 de fevereiro de 2014: Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2014, em substituição aos Valores Orientadores de 2005 e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/>>.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Relação de áreas contaminadas: 2015.** São Paulo, SP. CETESB, 2015. Disponível em: <http://areascontaminadas.cetesb.sp.gov.br/relacao-de-areas-contaminadas/>

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

CHAPRA S. C. **Surface water-quality modeling.** McGraw-Hill Companies, Inc., New York, NY, 1997. 844p.

CHEN, C. S.; RAO, S. C; DELFINO, J. J. **Cosolvent effects on the dissolution of polynuclear aromatic hydrocarbons due to spills of oxygenated fuel in the subsurface environment.** In Preprints of Extended Abstract 37(1)387-389, Proceedings of the 213<sup>th</sup> ACS National Meeting, San Francisco, CA. 1997.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 420**, de 28 de Dezembro de 2009: Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento

ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/conama/>>.

CONNOR, J. A., BOWERS, R. L., PAQUETTE S. M., & NEWELL, C. J. **Soil attenuation model for derivation of risk-based soil remediation standards**. Groundwater Services, Inc. Houston, TX. 1997.

CORSEUIL, H. X.; WEBER, W. J. **Inoculation of contamination soils with enriched indigenous microbes to enhance bioremediation rates**. *Water Research*, v.28, n.6, p. 1407-1414, 1994.

CORSEUIL, H. X. & ALVAREZ, P. J. J. **Natural bioremediation perspective for BTX contaminated groundwater in Brazil**. *Wat. Sci. Tech.*, 1996a, 34 (7-8): 311-318.

CORSEUIL, H. X. & ALVAREZ, P. J. J. **Implications of the presence of etanol on intrinsic bioremediation of BTX plumes in Brazil**. *Hazardous Material* 1996b, 13(2): 213-221.

CORSEUIL, H. X.; MARINS, M. D. M. **Contaminação das águas subterrâneas por derramamento de gasolina: o problema é grave?** *Engenharia Sanitária e Ambiental*. v.2, n.2, Abr/Jun. 1997.

CORSEUIL, H.X.; HUNT, C. S.; DOS SANTOS, R. C. F.; ALVAREZ, P. J. J. **The influence of the gasolina oxygenate etanol on aerobic and anaerobic BTX biodegradation**. *Water Research*. v.32(7), p.2065-2072, 1998.

CORSEUIL, H. X.; KAIPPER, B. I. A.; FERNANDES, M. **Cosolvency effect in subsurface systems contaminated with petroleum hydrocarbons and etanol**. *Water Research*. v.38, n.6, p.1449-1456, 2004.

CORSEUIL, H. X.; SCHNEIDER, M. R.; ROSÁRIO, M.; MALISKA JR, M. **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, 2006.

CORSEUIL, H. X.; MONIER, A. L.; FERNANDES, M.; SCHNEIDER, M. R.; NUNES, C. C.; ROSÁRIO, M.; ALVAREZ, P. J. J. **BTEX plume dynamics following na etanol blend release: Geochemical footprint and thermodynamic constraints on natural attenuation**. *Environmental Science & Technology*. v.45, n.8, p. 3422-3429, 2011.

DE ABIAS, J. C. **Modelo MODFLOW**. Master em Ingeniería Medioambiental y Gestión del Agua, Escuela de Negocios, EOI. 2007.

DHI. **Why FEFLOW? 10 reasons to rely on the market leader**. MIKE powered by DHI group, folder.

DIERSCH, H. J. **Finite-element galerkin modell zur simulation zweidimensionaler konvektiver und dispersiver stofftransportprozesse in boden**. Acta Hydrophys, Berlin. 1979.

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

ECOTEST. **Relatório de investigação ambiental detalhada e plano de intervenção**. ECOTEST Tecnologia Ambiental, Abril de 2012.

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

FETTER, C. W. **Applied hydrology**. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1994, 691p.

FINKLER. **Relatório de remediação pela técnica de oxidação química**. FINKLER ambiental. Dezembro de 2013.

FREITAS, J. G.; BAKER, J. F.; **Monitoring Lateral Transport of Ethanol and Dissolved Gasoline Compounds in the Capillary Fringe**. Ground Water Monitoring & Remediation, 2011.

FUNASA. **Manual de construção de poços tubulares profundos**. FUNASA - Fundação Nacional de Saúde, 2004.

GUIGER, N.; FRANZ, T. **Visual MODFLOW. User's manual**. Waterloo Hydrogeologic Inc. Waterloo, Canada. 1996. 231p.

ITRC. **Biofuels: release prevention, environmental behavior, and remediation**. BIO-FULS-1. ITRC – Interstate Technology & Regulatory Council, Washington, D.C., 2011.

KAPLAN, I. R.; GALPERIN, Y.; ALIMI, H.; LEE, R. P.; LU, S. T. **Patterns of chemical changes during environmental alteration of hydrocarbon fuels**. Ground Water Monitoring and Remediation. v16(4), p.113-124, 1996.

KAPLAN, I. R.; GALPERIN, Y.; LU, S. T.; LEE, R. P. **Forensic environmental geochemistry: differentiation of fuel-types, their sources and release time**. Organic Geochemistry. v27(5/6), p.289-317, 1997.

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

LOVANH, N.; HUNT, C. S.; ALVAREZ, P. J. J. **Effect of ethanol on BTEX biodegradation kinetics: aerobic continuous culture experiments.** Water Research v.36(15), p.3739-3746, 2002.

MAPA. **Portaria MAPA nº 75 de 05/03/2015.** Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA. 2015.

MDEQ; **Groundwater modeling. Remediation and redevelopment division resource materials.** Michigan Department of Environmental Quality/MDEQ, February 3, 2014.

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

MURPHY, B. **Introduction to environmental forensics:** Chapter 1 – Applications of Environmental Forensics. Elsevier Science Publishing Co Inc, 2007.

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

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

MCDONALD, M. G.; HARBAUGH, A. W. **A modular three-dimensional finite-difference groundwater flow model.** Techniques of Water Resources Investigations of the U.S. Geological Survey. Book 6. Chapter A1. 586p. 1988.

NIELSEN, P.H.; BJERG, P. L.; NIELSEN, P.; SMITH, P.; CHRISTENSEN, T. H. **In situ and laboratory determined first-order rate constants of specific organic compounds in an aerobic aquifer.** Environmental Science & Technology, n.30, p.31-37, 1996.

OWENS, E. H.; TAYLOR, E.; PARKER-HALL, H. A. **Oil spill environmental forensics:** Chapter 2 – Spill Site Investigation in Environmental Forensic Investigations. Elsevier Co Inc. 2007. 554p.

PETROBRAS – PETRÓLEO BRASILEIRO S.A.; UFSC – UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA; ESSS – ENGINEERINGSIMULATION AND SCIENTIFIC SOFTWARE. **Solução Corretiva Baseada no Risco (SCBR) – versão 3.1: guia do**

**usuário.** Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2015<sup>a</sup>. 121p. (Trabalho não publicado)

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

POWERS, S. E.; RICE, D.; DOOHER, B.; ALVAREZ, P. J.J. **Will ethanol blended gasoline affect groundwater quality?** Environmental Science and Technology. v.35(1), p.24A-30<sup>a</sup>, 2001.

RASHID M.; KALUARACHCHI. **A simplified numerical algorithm for oxygen- and nitrate-based biodegradation of hydrocarbons using Monod expression.** Journal of Contaminant Hydrology. v.40, p.53-57, 1999.

REMA. **Plano de monitoramento ambiental para investigação complementar e simulações preliminares de fluxo subterrâneo, transporte de contaminantes e tecnologias de remediação – Posto de serviços Gás Mil Ltda BR DISTRIBUIDORA.** REMA UFSC. Abril de 2014.

SCHNOOR, J. L. **Environmental modeling: fate and transport of pollutants in water, air and soil.** 1<sup>a</sup> Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, 1995. 684p.

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.

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

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

U.S. EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Regional Screening Levels (Rsl) for Chemical Contaminants at Superfund Sites. Regional Screening Level (Rsl) Summary Table (TR=1E-6, HQ=1).** May, 2014. Disponível em: <<http://www.epa.gov/region9/superfund/prg/>>.

WANG, Z. **Chemical fingerprint of spilled or discharged petroleum – Methods and factors affecting petroleum fingerprints in the environment.** The IV Workshop of the Cooperative Network on

Recovery of Contaminated Areas by Petroleum Activities – RECUPETRO. Salvador, Brazil, August 6-8, 2008.

WIEDEMEIER, T.H.; WILSON, J.T.; KAMPBELL, D.H. et al. **Technical protocol for implementing intrinsic remediation with long-term monitoring for natural attenuation of fuel contamination dissolved in groundwater**. Texas: Brooks AFB, v. 1, 1995.

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

1. <http://www.dpi.inpe.br/calcula/> - Calculadora geográfica DPI/INPE.



**ANEXO A – DADOS DE ENTRADA DO FLUXO**



**Tabela 20:** Dados de carga hidráulica para simulação do fluxo subterrâneo com o modelo SCBR para a data de 06/01/2012.

Nome	Posição X (m)	Posição Y (m)	Carga Hidráulica (m)
PM-01	339884,146	7382077,386	783,36
PM-02	339892,897	7382081,054	783,20
PM-03	339903,464	7382085,324	783,19
PM-04	339908,216	7382102,547	783,12
PM-05	339872,384	7382073,285	782,99
PM-06	339881,239	7382065,537	783,07
PM-07	339900,235	7382075,342	783,23
PM-08	339850,500	7382063,930	782,57
PM-09	339892,488	7382071,556	783,32
PM-10	339883,082	7382077,099	783,32
PM-11	339924,927	7382105,553	782,83
PM-12	339885,388	7382115,937	782,61
PM-13	339880,750	7382144,343	782,21
PM-14	339916,307	7382092,102	783,37
PM-15	339918,810	7382082,371	783,13
PM-16	339884,989	7382160,270	781,75
PM-17	339869,152	7382160,288	781,88
PM-18	339851,800	7382100,498	782,37
PM-19	339885,545	7382084,414	783,09
PM-20	339893,972	7382088,044	783,09
PM-21	339915,253	7382092,064	783,07
PM-22	339907,308	7382094,033	783,08
PM-23	339901,121	7382091,156	783,07
PM-24	339934,399	7382091,631	783,09
PM-25	339874,464	7382174,659	781,55
PM-26	339936,983	7382109,598	782,75
PM-27	339916,120	7382138,493	782,55
PM-28	339905,453	7382153,527	782,06

**Tabela 12:** Dados de carga hidráulica para simulação do fluxo subterrâneo como modelo SCBR para a data de 06/01/2012 (continuação).

<b>Nome</b>	<b>Posição X (m)</b>	<b>Posição Y (m)</b>	<b>Carga Hidráulica (m)</b>
PM-29	339895,974	7382097,792	782,98
PM-30	339888,767	7382176,391	781,46
PM-31	339828,497	7382090,681	781,71
PM-32	339875,469	7382132,994	782,40
PM-33	339854,238	7382129,376	782,26
PM-34	339837,114	7382157,816	781,92
PM-35	339854,324	7382183,723	781,69
PM-36	339770,665	7382068,228	779,17
PM-37	339795,361	7382116,631	780,71
PM-38	339945,273	7382098,266	782,90
PM-39	339879,432	7382189,564	780,94
PM-40	339865,110	7382187,640	780,24
PM-A	339870,730	7382108,751	780,06

## **ANEXO B – CONCENTRAÇÕES DE BENZENO MEDIDAS NA ÁREA**



**Tabela 21:** Concentrações de benzeno medidas na área do posto Gás Mil por ano.

Poço	Ano	X coord. (m)	Y coord. (m)	Benzeno (mg/L)	Benzeno (µg/L)
PM05		339872,384	7382073,285	0,018	17,900
PM11		339924,927	7382105,553	0,674	674,000
PM12		339885,388	7382115,937	1,918	1918,000
PM13		339880,750	7382144,343	0,048	48,200
PM16		339884,989	7382160,270	0,088	87,900
PM17		339869,152	7382160,288	0,051	50,500
PM18		339851,800	7382100,498	0,017	17,000
PM20		339893,972	7382088,044	0,434	434,000
PM21		339915,253	7382092,064	1,644	1644,000
PM22	2011	339907,308	7382094,033	7,202	7202,000
PM23		339901,121	7382091,156	3,510	3510,000
PM25		339874,464	7382174,659	0,027	27,200
PM26		339936,983	7382109,598	0,005	5,050
PM29		339895,974	7382097,792	8,181	8181,000
PM30		339888,767	7382176,391	0,075	74,700
PM31		339828,497	7382090,681	0,054	54,300
PM32		339875,469	7382132,994	0,132	132,000
PM33		339854,238	7382129,376	0,058	57,800
PMA		339870,730	7382108,751	0,677	677,000
PMN01	2012	339915,802	7382090,992	1,719	1719,000
PMN02		339875,906	7382132,070	0,750	750,000

Fonte: Relatórios BR Distribuidora/PETROBRAS.

**Tabela 22:** Concentrações de benzeno medidas na área do posto Gás Mil por ano (continuação).

Poço	Ano	X coord. (m)	Y coord. (m)	Benzeno (mg/L)	Benzeno (µg/L)
PM12		339885,388	7382115,937	4,365	4364,500
PM32		339875,469	7382132,994	0,893	892,800
PM33		339854,238	7382129,376	0,014	14,200
PMN02		339875,906	7382132,070	0,330	330,400
PM30		339888,767	7382176,391	0,037	36,800
PM03		339903,464	7382085,324	0,167	167,200
PM04		339908,216	7382102,547	0,050	49,500
PM13		339880,750	7382144,343	0,070	69,800
PM14		339916,307	7382092,102	0,219	218,500
PM17	2013	339869,152	7382160,288	0,020	20,000
PM20		339893,972	7382088,044	0,206	205,600
PM21		339915,253	7382092,064	0,189	188,700
PM22		339907,308	7382094,033	4,854	4854,000
PM23		339901,121	7382091,156	2,399	2399,400
PM29		339895,974	7382097,792	1,808	1807,900
PM41		7382094,220	339917,540	5,356	5356,100
PM42		7382090,570	339907,280	1,709	1708,500
PM43		7382094,070	339899,570	0,037	37,200
PMA		339870,730	7382108,751	0,103	102,600
PMN01		339915,802	7382090,992	0,444	443,500

Fonte: Relatórios BR Distribuidora/PETROBRAS.

## **APÊNDICE A – DADOS DE ENTRADA DA GEOMETRIA DA FONTE**



**Tabela 22:** Dados de entrada para interpolação do contorno da pluma de fase livre pelo *software* SURFER 12.

<b>Nome</b>	<b>Posição X (m)</b>	<b>Posição Y (m)</b>	<b>Benzeno (ug/L) – 16/07/2011</b>
PM05	339872,384	7382073,285	17,90
PM11	339924,927	7382105,553	674,00
PM12	339885,388	7382115,937	1918,00
PM13	339880,750	7382144,343	48,20
PM16	339884,989	7382160,27	87,90
PM17	339869,152	7382160,288	50,50
PM18	339851,8	7382100,498	17,00
PM20	339893,972	7382088,044	434,00
PM21	339915,253	7382092,064	1644,00
PM22	339907,308	7382094,033	7202,00
PM23	339901,121	7382091,156	3510,00
PM25	339874,464	7382174,659	27,20
PM26	339936,983	7382109,598	5,05
PM29	339895,974	7382097,792	8181,00
PM30	339888,767	7382176,391	74,70
PM31	339828,497	7382090,681	54,30
PM32	339875,469	7382132,994	132,00
PM33	339854,238	7382129,376	57,80
PMA	339870,730	7382108,751	677,00



## **APÊNDICE B – DISTÂNCIAS X TEMPO DAS PLUMAS SIMULADAS**



**Tabela 23:** Dados das medidas longitudinais por tempo para as plumas de combustível puro no ( $K_{benzeno}=0,81 \text{ ano}^{-1}$ ).

Faixa	GP		D	
	Distância (m)	Tempo (anos)	Distância (m)	Tempo (anos)
0	0,00	0,00	0,00	0,00
1	5,00	0,33	5,00	0,42
2	6,50	0,58	6,50	0,67
3	9,00	1,17	9,00	1,25
4	11,50	1,92	11,50	1,92
5	21,50	4,50	21,50	4,42
6	24,30	5,08	24,30	5,08
7	32,80	7,58	32,80	7,67
8	38,50	10,92	36,60	10,25
-	34,44	30,00	32,80	19,42

**Tabela 24:** Dados das medidas longitudinais por tempo para as plumas de combustível misturado à etanol ( $K_{benzeno} = 0,81 \text{ ano}^{-1}$  e  $T_{1/2 \text{ etanol}} = 1 \text{ ano}$ ).

Faixa	GB		GP + E		D + E	
	Distância (m)	Tempo (anos)	Distância (m)	Tempo (anos)	Distância (m)	Tempo (anos)
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	5,00	0,25	5,00	0,33	5,00	0,33
2	6,50	0,58	6,50	0,67	6,50	0,58
3	9,00	1,17	9,00	1,25	9,00	1,08
4	11,50	1,83	11,50	1,92	11,50	1,75
5	21,50	4,00	21,50	4,08	21,50	3,92
6	24,30	4,58	24,30	4,67	24,30	4,50
7	32,80	6,83	32,80	6,75	32,80	6,58
8	41,55	9,33	41,55	9,17	41,55	9,25
9	44,65	10,33	44,65	10,00	44,65	9,92
10	46,45	11,00	46,45	10,58	46,45	10,50
11	61,45	15,08	61,45	14,92	61,45	15,00
12	68,45	16,50	68,45	16,17	68,45	16,25
13	69,75	16,75	69,75	16,33	69,75	16,42
14	76,75	17,92	76,75	17,25	76,75	17,33
15	78,05	18,33	78,05	17,42	78,05	17,50

**Tabela 25:** *Dados das medidas longitudinais por tempo para as plumas de combustível misturado à etanol ( $K_{\text{benzeno}} = 0,81 \text{ ano}^{-1}$  e  $T_{1/2 \text{ etanol}} = 1 \text{ ano}$ ) – (continuação).*

Faixa	GB		GP + E		D + E	
	Distância (m)	Tempo (anos)	Distância (m)	Tempo (anos)	Distância (m)	Tempo (anos)
16	79,02	18,92	80,10	17,58	79,78	17,67
15	78,05	19,75	78,05	21,25	78,05	21,00
14	76,75	20,33	76,75	21,50	76,75	21,25



**APÊNDICE C – RESULTADOS DA SAIDA DO SIMULADOR  
DO MODELOSCBR PARA O CALCULO DAS  
CONCENTRAÇÕES DE BENZENO E ETANOL NA FONTE**



**Gasolina Brasileira**

Ethanol concentration calculation:

ethanol density (De): 789 [kg/m<sup>3</sup>]  
 ethanol concentration (Ce, max conc. under source): 207.771 [kg/m<sup>3</sup>]  
 ethanol volume fraction (Vfe = Ce / De): 0.263334 [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>]

Component molar fraction (in source) calculation:

component volume in source (Vi): 0.0400885 [m<sup>3</sup>]  
 component density (Di): 876.5 [kg/m<sup>3</sup>]  
 component molar mass (Mi): 0.07811 [kg/mol]  
 component moles in source (n<sub>i</sub> = Vi \* Di / Mi): 449.847 [mol]

product volume in source (Vp): 7.59989 [m<sup>3</sup>]  
 product density (Dp): 750 [kg/m<sup>3</sup>]  
 product molar mass (Mp): 0.1 [kg/mol]  
 product moles in source (n<sub>p</sub> = Vp \* Dp / Mp): 56999.2 [mol]

component molar fraction (x<sub>i</sub> = n<sub>i</sub> / n<sub>p</sub>): 0.00789216 [mol/mol]

Cosolvency effect calculation:

component log(Kow): 1.993  
 $B = 0.76 * \log(Kow) - 0.83$ : 0.68468  
 pure component solubility in H<sub>2</sub>O (sol<sub>c\_h2o</sub>): 1.79 [kg/m<sup>3</sup>]  
 component solubility in H<sub>2</sub>O with Raoult's Law (sol<sub>c\_raoult</sub> = x<sub>i</sub> \* sol<sub>i\_h2o</sub>):  
 0.014127 [kg/m<sup>3</sup>]  
 component solubility with cosolvency (sol<sub>i</sub> = sol<sub>c\_raoult</sub> \* 10<sup>^(B \* Vfe)</sup>):  
 0.0213968 [kg/m<sup>3</sup>]

Maximum concentration calculation (limited by available mass):

component volume in source (Vi): 0.0400885 [m<sup>3</sup>]  
 component volume in mixing zone under source (Vi<sub>u</sub>): 0.000104251 [m<sup>3</sup>]  
 total component volume (Vi<sub>t</sub> = Vi + Vi<sub>u</sub>): 0.0401927 [m<sup>3</sup>]  
 total component mass (m<sub>i\_t</sub> = Vi<sub>t</sub> \* Di): 35.2289 [kg]  
 solution volume in mixing zone under source (Vs): 9.08096 [m<sup>3</sup>]  
 maximum concentration (Ci<sub>max</sub> = m<sub>i\_t</sub> / Vs): 3.87942 [kg/m<sup>3</sup>]

component concentration (Ci = min(sol<sub>i</sub>, Ci<sub>max</sub>): 0.0213968 [kg/m<sup>3</sup>]

**Gasolina Pura**

Ethanol concentration calculation:

ethanol density (De): **789** [kg/m<sup>3</sup>]

ethanol concentration (Ce, max conc. under source): **295.05** [kg/m<sup>3</sup>]

ethanol volume fraction (Vfe = Ce / De): 0.373954373 [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>]

Component molar fraction (in source) calculation:

component volume in source (Vi): 0.05288 [m<sup>3</sup>]

component density (Di): 876.5 [kg/m<sup>3</sup>]

component molar mass (Mi): 0.07811 [kg/mol]

component moles in source (n<sub>i</sub> = Vi \* Di / Mi): 593.385 [mol]

product volume in source (Vp): 10.00 [m<sup>3</sup>]

product density (Dp): 750 [kg/m<sup>3</sup>]

product molar mass (Mp): 0.1 [kg/mol]

product moles in source (n<sub>p</sub> = Vp \* Dp / Mp): 75000.0 [mol]

component molar fraction (x<sub>i</sub> = n<sub>i</sub> / n<sub>p</sub>): 0.007911803 [mol/mol]

Cosolvency effect calculation:

component log(Kow): 1.993

B = 0.76 \* log(Kow) - 0.83: 0.68468

pure component solubility in H<sub>2</sub>O (sol<sub>c\_h2o</sub>): 1.79 [kg/m<sup>3</sup>]

component solubility in H<sub>2</sub>O with Raoult's Law (sol<sub>c\_raoult</sub> = x<sub>i</sub> \* sol<sub>i\_h2o</sub>):  
0.014162 [kg/m<sup>3</sup>]

component solubility with cosolvency (sol<sub>i</sub> = sol<sub>c\_raoult</sub> \* 10<sup>^</sup> (B \* Vfe)):  
0.0255369 [kg/m<sup>3</sup>]

Maximum concentration calculation (limited by available mass):

component volume in source (Vi): 0.05288 [m<sup>3</sup>]

component volume in mixing zone under source (Vi<sub>u</sub>): 0.0 [m<sup>3</sup>]

total component volume (Vi<sub>t</sub> = Vi + Vi<sub>u</sub>): 0.05288 [m<sup>3</sup>]

total component mass (m<sub>i\_t</sub> = Vi<sub>t</sub> \* Di): 46.3493 [kg]

solution volume in mixing zone under source (Vs): 9.08094 [m<sup>3</sup>]

maximum concentration (Ci<sub>max</sub> = m<sub>i\_t</sub> / Vs): 5.10402 [kg/m<sup>3</sup>]

component concentration (Ci = min(sol<sub>i</sub>, Ci<sub>max</sub>)): 0.0255369 [kg/m<sup>3</sup>]

**Diesel**

Ethanol concentration calculation:

ethanol density (De): **789** [kg/m<sup>3</sup>]  
 ethanol concentration (Ce, max conc. under source): **295.05** [kg/m<sup>3</sup>]  
 ethanol volume fraction (Vfe = Ce / De): 0.373954373 [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>]

Component molar fraction (in source) calculation:

component volume in source (Vi): 0.02044 [m<sup>3</sup>]  
 component density (Di): 876.5 [kg/m<sup>3</sup>]  
 component molar mass (Mi): 0.07811 [kg/mol]  
 component moles in source (n<sub>i</sub> = Vi \* Di / Mi): 229.364 [mol]

product volume in source (Vp): 10.0 [m<sup>3</sup>]  
 product density (Dp): 837,6 [kg/m<sup>3</sup>]  
 product molar mass (Mp): 0.22 [kg/mol]  
 product moles in source (n<sub>p</sub> = Vp \* Dp / Mp): 38072.7 [mol]

component molar fraction (x<sub>i</sub> = n<sub>i</sub> / n<sub>p</sub>): 0.00602438 [mol/mol]

Cosolvency effect calculation:

component log(Kow): 1.993  
 $B = 0.76 * \log(Kow) - 0.83$ : 0.68468  
 pure component solubility in H<sub>2</sub>O (sol<sub>c\_h2o</sub>): 1.79 [kg/m<sup>3</sup>]  
 component solubility in H<sub>2</sub>O with Raoult's Law (sol<sub>c\_raoult</sub> = x<sub>i</sub> \* sol<sub>i\_h2o</sub>):  
 0.010784 [kg/m<sup>3</sup>]  
 component solubility with cosolvency (sol<sub>i</sub> = sol<sub>c\_raoult</sub> \* 10<sup>^(B \* Vfe)</sup>):  
 0.0194448 [kg/m<sup>3</sup>]

Maximum concentration calculation (limited by available mass):

component volume in source (Vi): 0.02044 [m<sup>3</sup>]  
 component volume in mixing zone under source (Vi<sub>u</sub>): 0.0 [m<sup>3</sup>]  
 total component volume (Vi<sub>t</sub> = Vi + Vi<sub>u</sub>): 0.02044 [m<sup>3</sup>]  
 total component mass (m<sub>i\_t</sub> = Vi<sub>t</sub> \* Di): 17.9157 [kg]  
 solution volume in mixing zone under source (Vs): 9.08094 [m<sup>3</sup>]  
 maximum concentration (Ci<sub>max</sub> = m<sub>i\_t</sub> / Vs): 1.97289 [kg/m<sup>3</sup>]

component concentration (Ci = min(sol<sub>i</sub>, Ci<sub>max</sub>): 0.0194448 [kg/m<sup>3</sup>]



**APÊNDICE D – CONCENTRAÇÃO X TEMPO DA PLUMAS  
SIMULADAS**



**Tabela 25:** Concentração x Tempo sobre a fonte, para as plumas simuladas de etanol hidratado e etanol (anidro) na gasolina brasileira.

Tempo (anos)	ETANOL	ETANOL - GASOLINA BRASILEIRA
	PI	PI
	Fonte	Fonte
	C etanol (g/L)	C etanol (g/L)
<b>0,00</b>	0,00	0,00
<b>0,08</b>	294,84	196,79
<b>0,17</b>	294,84	185,72
<b>0,25</b>	294,84	175,27
<b>0,33</b>	294,84	165,39
<b>0,42</b>	294,84	156,02
<b>0,50</b>	294,84	146,97
<b>0,58</b>	294,84	137,92
<b>0,67</b>	294,84	126,57
<b>0,75</b>	294,84	110,52
<b>0,83</b>	294,84	91,33
<b>0,92</b>	294,84	73,29
<b>1,00</b>	294,84	57,43

**Tabela 25:** Concentração x Tempo sobre a fonte, para as plumas simuladas de etanol hidratado e etanol (anidro) na gasolina brasileira (continuação).

Tempo (anos)	ETANOL	ETANOL - GASOLINA BRASILEIRA
	PI	PI
	Fonte C etanol (g/L)	Fonte C etanol (g/L)
<b>1,08</b>	294,84	43,45
<b>1,17</b>	294,84	31,27
<b>1,25</b>	294,83	21,41
<b>1,33</b>	294,83	14,02
<b>1,42</b>	294,83	9,18
<b>1,50</b>	289,54	6,03
<b>1,58</b>	273,22	3,95
<b>1,67</b>	257,84	2,58
<b>1,75</b>	243,29	1,68
<b>1,83</b>	229,55	1,09
<b>1,92</b>	216,84	0,71
<b>2,00</b>	204,84	0,46

**Tabela 25:** Concentração x Tempo sobre a fonte, para as plumas simuladas de etanol hidratado e etanol (anidro) na gasolina brasileira (continuação).

Tempo (anos)	ETANOL	ETANOL - GASOLINA BRASILEIRA
	PI	PI
	Fonte	Fonte
	C etanol (g/L)	C etanol (g/L)
<b>2,08</b>	192,99	0,30
<b>2,17</b>	178,51	0,19
<b>2,25</b>	157,10	0,12
<b>2,33</b>	130,54	0,08
<b>2,42</b>	105,12	0,05
<b>2,50</b>	82,97	0,03
<b>2,58</b>	63,57	0,02
<b>2,67</b>	46,38	0,01
<b>2,75</b>	32,24	0,01
<b>2,83</b>	21,33	0,01
<b>2,92</b>	14,00	0,00
<b>3,00</b>	9,22	0,00

**Tabela 25:** Concentração x Tempo sobre a fonte, para as plumas simuladas de etanol hidratado e etanol (anidro) na gasolina brasileira (continuação).

Tempo (anos)	ETANOL	ETANOL - GASOLINA BRASILEIRA
	PI	PI
	Fonte	Fonte
	C etanol (g/L)	C etanol (g/L)
<b>3,08</b>	6,06	0,00
<b>3,17</b>	3,97	0,00
<b>3,25</b>	2,60	0,00
<b>3,33</b>	1,69	0,00
<b>3,42</b>	1,10	0,00
<b>3,50</b>	0,71	0,00
<b>3,58</b>	0,46	0,00
<b>3,67</b>	0,30	0,00
<b>3,75</b>	0,19	0,00
<b>3,83</b>	0,12	0,00
<b>3,92</b>	0,08	0,00
<b>4,00</b>	0,05	0,00
<b>4,08</b>	0,03	0,00
<b>4,17</b>	0,02	0,00

**Tabela 25:** Concentração x Tempo sobre a fonte, para as plumas simuladas de etanol hidratado e etanol (anidro) na gasolina brasileira (continuação).

Tempo (anos)	ETANOL	ETANOL - GASOLINA BRASILEIRA
	PI	PI
	Fonte	Fonte
	C etanol (g/L)	C etanol (g/L)
4,25	0,01	0,00
4,33	0,01	0,00
4,42	0,01	0,00
4,50	0,00	0,00
4,58	0,00	0,00
4,67	0,00	0,00
4,75	0,00	0,00
4,83	0,00	0,00
4,92	0,00	0,00
5,00	0,00	0,00
5,08	0,00	0,00
5,17	0,00	0,00
5,25	0,00	0,00
Até 30,00	0,00	0,00



**Tabela 26:** Concentração x Tempo sobre a fonte, para as plumas de benzeno simuladas de gasolina brasileira (GB), gasolina pura e diesel misturados a etanol (GP + E e D + E).

Tempo (anos)	GASOLINA BRASILEIRA	GASOLINA PURA + ETANOL	DIESEL + ETANOL
	PI Fonte C benzeno (mg/L)	PI Fonte C benzeno (mg/L)	PI Fonte C benzeno (mg/L)
<b>0,00</b>	0,00	0,00	0,00
<b>0,08</b>	21,39	14,12	10,74
<b>0,17</b>	21,39	14,12	10,73
<b>0,25</b>	21,38	14,12	10,73
<b>0,33</b>	21,38	14,12	10,73
<b>0,42</b>	21,37	14,11	10,72
<b>0,50</b>	21,36	14,11	10,72
<b>0,58</b>	21,35	14,11	10,71
<b>0,67</b>	21,34	14,11	10,71
<b>0,75</b>	21,33	14,11	10,71
<b>0,83</b>	21,30	14,10	10,70
<b>0,92</b>	21,26	14,10	10,70
<b>1,00</b>	21,20	14,10	10,70
<b>1,08</b>	21,00	14,10	10,70
<b>1,17</b>	20,67	14,10	10,69
<b>1,25</b>	20,28	14,10	10,69

**Tabela 26:** Concentração x Tempo sobre a fonte, para as plumas de benzeno simuladas de gasolina brasileira (GB), gasolina pura e diesel misturados a etanol (GP + E e D + E) – (Continuação).

Tempo (anos)	GASOLINA BRASILEIRA	GASOLINA PURA + ETANOL	DIESEL + ETANOL
	PI Fonte C benzeno (mg/L)	PI Fonte C benzeno (mg/L)	PI Fonte C benzeno (mg/L)
1,33	19,93	14,10	10,69
1,42	19,58	14,09	10,69
1,50	19,26	14,09	10,68
1,58	18,97	14,10	10,68
1,67	18,69	14,10	10,68
1,75	18,43	14,10	10,68
1,83	18,18	14,10	10,67
1,92	17,94	14,09	10,67
2,00	17,71	14,09	10,67
2,08	17,49	14,09	10,67
2,17	17,31	14,09	10,67
2,25	16,98	14,09	10,67
2,33	16,59	14,09	10,67
2,42	16,19	14,09	10,66
2,50	15,62	14,09	10,66
2,58	15,13	14,08	10,66
2,67	14,77	14,07	10,66
2,75	14,24	14,06	10,65

**Tabela 26:** Concentração x Tempo sobre a fonte, para as plumas de benzeno simuladas de gasolina brasileira (GB), gasolina pura e diesel misturados a etanol (GP + E e D + E) – (Continuação).

Tempo (anos)	GASOLINA BRASILEIRA	GASOLINA PURA + ETANOL	DIESEL + ETANOL
	PI Fonte C benzeno (mg/L)	PI Fonte C benzeno (mg/L)	PI Fonte C benzeno (mg/L)
2,83	14,16	14,06	10,65
2,92	14,10	14,06	10,65
3,00	14,05	14,06	10,65
3,08	14,01	14,06	10,65
3,17	13,98	14,05	10,65
3,25	13,96	14,05	10,65
3,33	13,95	14,05	10,64
3,42	13,94	14,05	10,64
3,50	13,93	14,05	10,64
3,58	13,92	14,04	10,64
3,67	13,91	14,04	10,63
3,75	13,90	14,04	10,63
3,83	13,90	14,04	10,64
3,92	13,89	14,03	10,64
4,00	13,88	14,03	10,64
4,08	13,88	14,03	10,62
4,17	13,87	14,03	10,60
4,25	13,87	14,03	10,58

**Tabela 26:** Concentração x Tempo sobre a fonte, para as plumas de benzeno simuladas de gasolina brasileira (GB), gasolina pura e diesel misturados a etanol (GP + E e D + E) – (Continuação).

Tempo (anos)	GASOLINA BRASILEIRA	GASOLINA PURA + ETANOL	DIESEL + ETANOL
	PI Fonte	PI Fonte	PI Fonte
	C benzeno (mg/L)	C benzeno (mg/L)	C benzeno (mg/L)
4,33	13,86	13,96	10,53
4,42	13,86	13,96	10,52
4,50	13,85	13,95	10,52
4,58	13,85	13,95	10,51
4,67	13,84	13,95	10,51
4,75	13,84	13,94	10,50
4,83	13,83	13,94	10,50
4,92	13,82	13,94	10,49
5,00	13,82	13,93	10,48
5,08	13,81	13,93	10,48
5,17	13,81	13,92	10,47
5,25	13,80	13,92	10,47
5,33	13,80	13,92	10,46
5,42	13,79	13,91	10,45
5,50	13,79	13,91	10,45
5,58	13,78	13,90	10,44
5,67	13,78	13,90	10,44
5,75	13,77	13,90	10,43

**Tabela 26:** Concentração x Tempo sobre a fonte, para as plumas de benzeno simuladas de gasolina brasileira (GB), gasolina pura e diesel misturados a etanol (GP + E e D + E) – (Continuação).

Tempo (anos)	GASOLINA BRASILEIRA	GASOLINA PURA + ETANOL	DIESEL + ETANOL
	PI Fonte	PI Fonte	PI Fonte
	C benzeno (mg/L)	C benzeno (mg/L)	C benzeno (mg/L)
5,83	13,76	13,89	10,42
5,92	13,76	13,89	10,42
6,00	13,75	13,88	10,41
6,08	13,75	13,88	10,41
6,17	13,74	13,88	10,40
6,25	13,74	13,87	10,39
6,33	13,73	13,87	10,39
6,42	13,73	13,86	10,38
6,50	13,72	13,86	10,37
6,58	13,72	13,85	10,37
6,67	13,71	13,85	10,36
6,75	13,71	13,85	10,36
6,83	13,70	13,84	10,35
6,92	13,69	13,84	10,34
7,00	13,69	13,83	10,34
7,08	13,68	13,83	10,33
7,17	13,68	13,83	10,33
7,25	13,67	13,82	10,32

**Tabela 26:** Concentração x Tempo sobre a fonte, para as plumas de benzeno simuladas de gasolina brasileira (GB), gasolina pura e diesel misturados a etanol (GP + E e D + E) – (Continuação).

Tempo (anos)	GASOLINA BRASILEIRA	GASOLINA PURA + ETANOL	DIESEL + ETANOL
	PI Fonte	PI Fonte	PI Fonte
	C benzeno (mg/L)	C benzeno (mg/L)	C benzeno (mg/L)
7,33	13,67	13,82	10,31
7,42	13,66	13,81	10,31
7,50	13,66	13,81	10,30
7,58	13,65	13,80	10,30
7,67	13,65	13,80	10,29
7,75	13,64	13,80	10,28
7,83	13,63	13,79	10,27
7,92	13,63	13,79	10,27
8,00	13,62	13,78	10,27
8,08	13,62	13,78	10,26
8,17	13,61	13,78	10,25
8,25	13,61	13,77	10,25
8,33	13,60	13,77	10,24
8,42	13,60	13,77	10,23
8,50	13,59	13,76	10,23
8,58	13,59	13,76	10,22
8,67	13,58	13,75	10,22
8,75	13,58	13,75	10,21

**Tabela 26:** Concentração x Tempo sobre a fonte, para as plumas de benzeno simuladas de gasolina brasileira (GB), gasolina pura e diesel misturados a etanol (GP + E e D + E) – (Continuação).

Tempo (anos)	GASOLINA BRASILEIRA	GASOLINA PURA + ETANOL	DIESEL + ETANOL
	PI Fonte	PI Fonte	PI Fonte
	C benzeno (mg/L)	C benzeno (mg/L)	C benzeno (mg/L)
8,83	13,57	13,74	10,20
8,92	13,56	13,74	10,20
9,00	13,56	13,73	10,19
9,08	13,56	13,73	10,19
9,17	13,55	13,73	10,18
9,25	13,54	13,72	10,17
9,33	13,54	13,72	10,17
9,42	13,53	13,71	10,16
9,50	13,53	13,71	10,16
9,58	13,52	13,71	10,15
9,67	13,52	13,70	10,14
9,75	13,51	13,70	10,14
9,83	13,51	13,69	10,13
9,92	13,50	13,69	10,13
10,00	13,50	13,69	10,12
10,08	13,49	13,68	10,11
10,17	13,49	13,68	10,11
10,25	13,48	13,67	10,10

**Tabela 26:** Concentração x Tempo sobre a fonte, para as plumas de benzeno simuladas de gasolina brasileira (GB), gasolina pura e diesel misturados a etanol (GP + E e D + E) – (Continuação).

Tempo (anos)	GASOLINA BRASILEIRA	GASOLINA PURA + ETANOL	DIESEL + ETANOL
	PI Fonte	PI Fonte	PI Fonte
	C benzeno (mg/L)	C benzeno (mg/L)	C benzeno (mg/L)
10,33	13,47	13,67	10,10
10,42	13,47	13,66	10,09
10,50	13,46	13,66	10,08
10,58	13,46	13,66	10,08
10,67	13,45	13,65	10,07
10,75	13,45	13,65	10,07
10,83	13,44	13,64	10,06
10,92	13,44	13,64	10,05
11,00	13,43	13,64	10,05
11,08	13,43	13,63	10,04
11,17	13,42	13,63	10,04
11,25	13,42	13,62	10,03
11,33	13,41	13,62	10,03
11,42	13,41	13,62	10,02
11,50	13,40	13,61	10,01
11,58	13,40	13,61	10,01
11,67	13,39	13,60	10,00
11,75	13,38	13,60	10,00

**Tabela 26:** Concentração x Tempo sobre a fonte, para as plumas de benzeno simuladas de gasolina brasileira (GB), gasolina pura e diesel misturados a etanol (GP + E e D + E) – (Continuação).

Tempo (anos)	GASOLINA BRASILEIRA	GASOLINA PURA + ETANOL	DIESEL + ETANOL
	PI Fonte	PI Fonte	PI Fonte
	C benzeno (mg/L)	C benzeno (mg/L)	C benzeno (mg/L)
11,83	13,38	13,60	9,99
11,92	13,37	13,59	9,98
12,00	13,37	13,59	9,98
12,08	13,36	13,58	9,97
12,17	13,36	13,58	9,97
12,25	13,35	13,58	9,96
12,33	13,35	13,57	9,96
12,42	13,34	13,57	9,95
12,50	13,34	13,56	9,94
12,58	13,33	13,56	9,94
12,67	13,33	13,56	9,93
12,75	13,32	13,55	9,92
12,83	13,32	13,55	9,92
12,92	13,31	13,54	9,91
13,00	13,31	13,54	9,91
13,08	13,30	13,53	9,90
13,17	13,30	13,53	9,90
13,25	13,29	13,53	9,89

**Tabela 26:** Concentração x Tempo sobre a fonte, para as plumas de benzeno simuladas de gasolina brasileira (GB), gasolina pura e diesel misturados a etanol (GP + E e D + E) – (Continuação).

Tempo (anos)	GASOLINA BRASILEIRA	GASOLINA PURA + ETANOL	DIESEL + ETANOL
	PI Fonte	PI Fonte	PI Fonte
	C benzeno (mg/L)	C benzeno (mg/L)	C benzeno (mg/L)
13,33	13,29	13,52	9,88
13,42	13,28	13,52	9,88
13,50	13,27	13,52	9,87
13,58	13,27	13,51	9,87
13,67	13,26	13,51	9,86
13,75	13,26	13,50	9,85
13,83	13,25	13,50	9,85
13,92	13,25	13,49	9,84
14,00	13,24	13,49	9,84
14,08	13,24	13,49	9,83
14,17	13,23	13,48	9,83
14,25	13,23	13,48	9,82
14,33	13,22	13,48	9,81
14,42	13,22	13,47	9,81
14,50	13,21	13,47	9,80
14,58	13,21	13,46	9,80
14,67	13,20	13,46	9,79
14,75	13,20	13,46	9,78

**Tabela 26:** Concentração x Tempo sobre a fonte, para as plumas de benzeno simuladas de gasolina brasileira (GB), gasolina pura e diesel misturados a etanol (GP + E e D + E) – (Continuação).

Tempo (anos)	GASOLINA BRASILEIRA	GASOLINA PURA + ETANOL	DIESEL + ETANOL
	PI Fonte	PI Fonte	PI Fonte
	C benzeno (mg/L)	C benzeno (mg/L)	C benzeno (mg/L)
14,83	13,19	13,45	9,78
14,92	13,19	13,45	9,77
15,00	13,18	13,44	9,77
15,08	13,18	13,44	9,76
15,17	13,17	13,43	9,76
15,25	13,17	13,43	9,75
15,33	13,16	13,43	9,74
15,42	13,15	13,42	9,74
15,50	13,15	13,42	9,73
15,58	13,14	13,41	9,73
15,67	13,14	13,41	9,72
15,75	13,13	13,41	9,72
15,83	13,13	13,40	9,71
15,92	13,12	13,40	9,71
16,00	13,12	13,40	9,70
16,08	13,11	13,39	9,69
16,17	13,11	13,39	9,69
16,25	13,10	13,38	9,68

**Tabela 26:** Concentração x Tempo sobre a fonte, para as plumas de benzeno simuladas de gasolina brasileira (GB), gasolina pura e diesel misturados a etanol (GP + E e D + E) – (Continuação).

Tempo (anos)	GASOLINA BRASILEIRA	GASOLINA PURA + ETANOL	DIESEL + ETANOL
	PI Fonte	PI Fonte	PI Fonte
	C benzeno (mg/L)	C benzeno (mg/L)	C benzeno (mg/L)
16,33	13,10	13,38	9,68
16,42	13,09	13,38	9,67
16,50	13,09	13,37	9,66
16,58	13,08	13,37	9,66
16,67	13,08	13,36	9,65
16,75	13,07	13,36	9,65
16,83	13,07	13,35	9,64
16,92	13,06	13,35	9,64
17,00	13,06	13,35	9,63
17,08	13,05	13,34	9,62
17,17	13,05	13,34	9,62
17,25	13,04	13,33	9,61
17,33	13,04	13,33	9,61
17,42	13,03	13,33	9,60
17,50	13,03	13,32	9,60
17,58	13,02	13,32	9,59
17,67	13,02	13,31	9,58
17,75	13,01	13,31	9,58

**Tabela 26:** Concentração x Tempo sobre a fonte, para as plumas de benzeno simuladas de gasolina brasileira (GB), gasolina pura e diesel misturados a etanol (GP + E e D + E) – (Continuação).

Tempo (anos)	GASOLINA BRASILEIRA	GASOLINA PURA + ETANOL	DIESEL + ETANOL
	PI Fonte	PI Fonte	PI Fonte
	C benzeno (mg/L)	C benzeno (mg/L)	C benzeno (mg/L)
17,83	13,01	13,31	9,57
17,92	13,00	13,30	9,57
18,00	13,00	13,30	9,56
18,08	12,99	13,29	9,56
18,17	12,99	13,29	9,55
18,25	12,98	13,29	9,55
18,33	12,98	13,28	9,54
18,42	12,97	13,28	9,53
18,50	12,96	13,27	9,53
18,58	12,96	13,27	9,52
18,67	12,95	13,27	9,52
18,75	12,95	13,26	9,51
18,83	12,94	13,26	9,51
18,92	12,94	13,25	9,50
19,00	12,93	13,25	9,49
19,08	12,93	13,25	9,49
19,17	12,92	13,24	9,48
19,25	12,92	13,24	9,48

**Tabela 26:** Concentração x Tempo sobre a fonte, para as plumas de benzeno simuladas de gasolina brasileira (GB), gasolina pura e diesel misturados a etanol (GP + E e D + E) – (Continuação).

Tempo (anos)	GASOLINA BRASILEIRA	GASOLINA PURA + ETANOL	DIESEL + ETANOL
	PI Fonte	PI Fonte	PI Fonte
	C benzeno (mg/L)	C benzeno (mg/L)	C benzeno (mg/L)
19,33	12,91	13,23	9,47
19,42	12,91	13,23	9,47
19,50	12,90	13,23	9,46
19,58	12,90	13,22	9,46
19,67	12,89	13,22	9,45
19,75	12,89	13,22	9,44
19,83	12,89	13,21	9,44
19,92	12,88	13,21	9,43
20,00	12,87	13,20	9,43
20,08	12,87	13,20	9,42
20,17	12,86	13,20	9,42
20,25	12,86	13,19	9,41
20,33	12,85	13,19	9,41
20,42	12,85	13,19	9,40
20,50	12,84	13,18	9,39
20,58	12,84	13,18	9,39
20,67	12,83	13,17	9,38
20,75	12,83	13,17	9,38

**Tabela 26:** Concentração x Tempo sobre a fonte, para as plumas de benzeno simuladas de gasolina brasileira (GB), gasolina pura e diesel misturados a etanol (GP + E e D + E) – (Continuação).

Tempo (anos)	GASOLINA BRASILEIRA	GASOLINA PURA + ETANOL	DIESEL + ETANOL
	PI Fonte	PI Fonte	PI Fonte
	C benzeno (mg/L)	C benzeno (mg/L)	C benzeno (mg/L)
20,83	12,82	13,16	9,37
20,92	12,82	13,16	9,37
21,00	12,81	13,16	9,36
21,08	12,81	13,15	9,36
21,17	12,80	13,15	9,35
21,25	12,80	13,14	9,34
21,33	12,79	13,14	9,34
21,42	12,79	13,14	9,33
21,50	12,78	13,13	9,33
21,58	12,78	13,13	9,32
21,67	12,77	13,12	9,32
21,75	12,77	13,12	9,31
21,83	12,76	13,12	9,31
21,92	12,76	13,11	9,30
22,00	12,75	13,11	9,30
22,08	12,75	13,11	9,29
22,17	12,74	13,10	9,28
22,25	12,74	13,10	9,28

**Tabela 26:** Concentração x Tempo sobre a fonte, para as plumas de benzeno simuladas de gasolina brasileira (GB), gasolina pura e diesel misturados a etanol (GP + E e D + E) – (Continuação).

Tempo (anos)	GASOLINA BRASILEIRA	GASOLINA PURA + ETANOL	DIESEL + ETANOL
	PI Fonte	PI Fonte	PI Fonte
	C benzeno (mg/L)	C benzeno (mg/L)	C benzeno (mg/L)
22,33	12,73	13,09	9,27
22,42	12,73	13,09	9,27
22,50	12,72	13,09	9,26
22,58	12,72	13,08	9,26
22,67	12,71	13,08	9,25
22,75	12,71	13,07	9,25
22,83	12,70	13,07	9,24
22,92	12,70	13,07	9,23
23,00	12,69	13,06	9,23
23,08	12,69	13,06	9,22
23,17	12,68	13,05	9,22
23,25	12,68	13,05	9,21
23,33	12,67	13,05	9,21
23,42	12,67	13,04	9,20
23,50	12,66	13,04	9,20
23,58	12,66	13,03	9,19
23,67	12,65	13,03	9,19
23,75	12,65	13,03	9,18

**Tabela 26:** Concentração x Tempo sobre a fonte, para as plumas de benzeno simuladas de gasolina brasileira (GB), gasolina pura e diesel misturados a etanol (GP + E e D + E) – (Continuação).

Tempo (anos)	GASOLINA BRASILEIRA	GASOLINA PURA + ETANOL	DIESEL + ETANOL
	PI Fonte	PI Fonte	PI Fonte
	C benzeno (mg/L)	C benzeno (mg/L)	C benzeno (mg/L)
23,83	12,64	13,02	9,18
23,92	12,64	13,02	9,17
24,00	12,63	13,02	9,16
24,08	12,63	13,01	9,16
24,17	12,62	13,01	9,15
24,25	12,62	13,00	9,15
24,33	12,61	13,00	9,14
24,42	12,61	13,00	9,14
24,50	12,61	12,99	9,13
24,58	12,60	12,99	9,13
24,67	12,59	12,98	9,12
24,75	12,59	12,98	9,12
24,83	12,58	12,98	9,11
24,92	12,58	12,97	9,11
25,00	12,57	12,97	9,10
25,08	12,57	12,97	9,09
25,17	12,57	12,96	9,09
25,25	12,56	12,96	9,09

**Tabela 26:** Concentração x Tempo sobre a fonte, para as plumas de benzeno simuladas de gasolina brasileira (GB), gasolina pura e diesel misturados a etanol (GP + E e D + E) – (Continuação).

Tempo (anos)	GASOLINA BRASILEIRA	GASOLINA PURA + ETANOL	DIESEL + ETANOL
	PI Fonte	PI Fonte	PI Fonte
	C benzeno (mg/L)	C benzeno (mg/L)	C benzeno (mg/L)
25,33	12,55	12,95	9,08
25,42	12,55	12,95	9,07
25,50	12,54	12,95	9,07
25,58	12,54	12,94	9,06
25,67	12,53	12,94	9,06
25,75	12,53	12,94	9,05
25,83	12,52	12,93	9,05
25,92	12,52	12,93	9,04
26,00	12,51	12,92	9,04
26,08	12,51	12,92	9,03
26,17	12,50	12,91	9,02
26,25	12,50	12,91	9,02
26,33	12,49	12,91	9,01
26,42	12,49	12,90	9,01
26,50	12,48	12,90	9,00
26,58	12,48	12,90	9,00
26,67	12,48	12,89	8,99
26,75	12,47	12,89	8,99

**Tabela 26:** Concentração x Tempo sobre a fonte, para as plumas de benzeno simuladas de gasolina brasileira (GB), gasolina pura e diesel misturados a etanol (GP + E e D + E) – (Continuação).

Tempo (anos)	GASOLINA BRASILEIRA	GASOLINA PURA + ETANOL	DIESEL + ETANOL
	PI Fonte	PI Fonte	PI Fonte
	C benzeno (mg/L)	C benzeno (mg/L)	C benzeno (mg/L)
26,83	12,46	12,88	8,98
26,92	12,46	12,88	8,98
27,00	12,46	12,88	8,97
27,08	12,45	12,87	8,97
27,17	12,45	12,87	8,96
27,25	12,44	12,86	8,96
27,33	12,44	12,86	8,95
27,42	12,43	12,86	8,94
27,50	12,43	12,85	8,94
27,58	12,42	12,85	8,93
27,67	12,42	12,85	8,93
27,75	12,41	12,84	8,92
27,83	12,41	12,84	8,92
27,92	12,40	12,83	8,91
28,00	12,40	12,83	8,91
28,08	12,39	12,83	8,90
28,17	12,39	12,82	8,90
28,25	12,38	12,82	8,89

**Tabela 26:** Concentração x Tempo sobre a fonte, para as plumas de benzeno simuladas de gasolina brasileira (GB), gasolina pura e diesel misturados a etanol (GP + E e D + E) – (Continuação).

Tempo (anos)	GASOLINA BRASILEIRA	GASOLINA PURA + ETANOL	DIESEL + ETANOL
	PI Fonte	PI Fonte	PI Fonte
	C benzeno (mg/L)	C benzeno (mg/L)	C benzeno (mg/L)
28,33	12,38	12,81	8,89
28,42	12,37	12,81	8,88
28,50	12,37	12,81	8,88
28,58	12,36	12,80	8,87
28,67	12,36	12,80	8,87
28,75	12,35	12,80	8,86
28,83	12,35	12,79	8,86
28,92	12,34	12,79	8,85
29,00	12,34	12,78	8,85
29,08	12,33	12,78	8,84
29,17	12,33	12,78	8,83
29,25	12,32	12,77	8,83
29,33	12,32	12,77	8,82
29,42	12,31	12,76	8,82
29,50	12,31	12,76	8,82
29,58	12,30	12,76	8,81
29,67	12,30	12,75	8,80
29,75	12,29	12,75	8,80

**Tabela 26:** Concentração x Tempo sobre a fonte, para as plumas de benzeno simuladas de gasolina brasileira (GB), gasolina pura e diesel misturados a etanol (GP + E e D + E) – (Continuação).

Tempo (anos)	GASOLINA BRASILEIRA	GASOLINA PURA + ETANOL	DIESEL + ETANOL
	PI Fonte	PI Fonte	PI Fonte
	C benzeno (mg/L)	C benzeno (mg/L)	C benzeno (mg/L)
<b>29,83</b>	12,29	12,75	8,79
<b>29,92</b>	12,29	12,74	8,79
<b>30,00</b>	12,28	12,74	8,78