

MODELAGEM MATEMÁTICA APLICADA A DERRAMAMENTOS DA MISTURA DE BIODIESEL E DIESEL EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Priscila Kayani Ghellere Vanzella



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

Priscila Kayani Ghellere Vanzella

Modelagem matemática aplicada a derramamentos da mistura de
biodiesel e diesel em águas subterrâneas

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

Orientador: Prof. Henry Xavier Corseuil
Coorientadora: Dra. Cristina Cardoso
Nunes

Florianópolis
2017

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

Vanzella, Priscila Kayani Ghellere
Modelagem matemática aplicada a derramamentos da
mistura de biodiesel e diesel em águas subterrâneas
/ Priscila Kayani Ghellere Vanzella ; orientador,
Henry Xavier Corseuil, coorientadora, Cristina
Cardoso Nunes, 2017.
114 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Centro
Tecnológico, Graduação em Engenharia Sanitária e
Ambiental, Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Engenharia Sanitária e Ambiental. 2. Água
subterrânea. 3. Biodiesel. 4. Modelagem matemática.
5. SCBR. I. Corseuil, Henry Xavier. II. Nunes,
Cristina Cardoso. III. Universidade Federal de
Santa Catarina. Graduação em Engenharia Sanitária e
Ambiental. IV. Título.

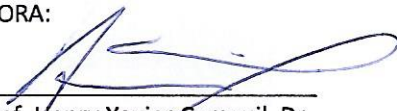
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

**MODELAGEM MATEMÁTICA APLICADA A DERRAMAMENTOS DA
MISTURA DE BIODIESEL E DIESEL EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS**


PRISCILA KAYANI GHELLERE VANZELLA

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


BANCA EXAMINADORA:



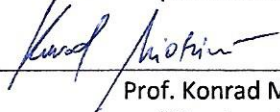
Prof. Henry Xavier Corseuil, Dr.
(Orientador)



Prof. Cristina Cardoso Nunes, Dra.
(Coorientadora)



Karina Lopes Joussef
(Membro da Banca)



Prof. Konrad Miotlinski
(Membro da Banca)

FLORIANÓPOLIS (SC)
JUNHO 2017

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a oportunidade de ter estudado na Universidade Federal de Santa Catarina, por todas as oportunidades oferecidas ao longo destes anos de graduação, por ter me proporcionado diversas experiências determinantes na minha formação como cidadã e profissional, e possibilitando a realização do meu maior sonho.

Ao meu orientador, Professor Henry, pela oportunidade de trabalhar no REMA por todo esse período. Pelos conhecimentos ensinados tanto em sala de aula quanto com o trabalho final de curso. Pela inspiração que é para mim, pelas conversas de incentivo que sempre motivou a minha busca constante por conhecimentos e pela evolução.

Agradecer a minha coorientadora Cris, pelo seu tempo dedicado e compartilhado comigo neste período, pela disposição e auxílio em todos os momentos solicitados, pelos ensinamentos, não só sobre o trabalho em questão, mas sobre diversos assuntos, pela paciência e atenção, pelo bom humor. Com certeza os obstáculos desta fase foram muito menores por causa da sua ajuda.

Agradeço a toda à equipe do REMA, pelos inúmeros momentos compartilhados e pelas pessoas que fazem parte da formação desse ambiente harmonioso e acolhedor. Aos membros da banca, Karina, pelo apoio desde que iniciei minhas atividades no laboratório, pela sua disponibilidade nos mais diversos momentos, ao Konrad, que mesmo em pouco tempo já me auxiliou de diversas formas.

A minha família, mamãe, papai, Gabi, minha base, meu tudo, que sempre estão ao meu lado, por toda a vida. Que aguentaram meu choro, minhas brigas, minha ausência, e que sempre têm algo para me fazer sentir coragem de enfrentar todas as dificuldades, pois sei que vocês estão sempre comigo. Pela Silvia, minha prima, minha amiga e conselheira de todas as horas, pelas conversas e pelas sábias palavras de conforto e amor que parecem que são lidas de um lindo livro. Amo muito vocês.

A todos meus amigos da graduação, de Floripa, e aos que conheci ao longo desses anos. Todos fazem parte da minha história e me ajudaram de alguma maneira nessa caminhada. À Laura, que desde o início da graduação esteve junto comigo, compartilhando sempre as

mesmas situações, tanto boas como ruins, e sempre com as histórias mais engraçadas que me fazem esquecer os problemas. Ao Bruno, por me apoiar e estar presente em todos os momentos. Aos meus amigos da TNT por me aguentarem nesse semestre de muita agitação e variações no humor. Ao Evandro, que me incentiva, ajuda, e orienta com todo seu conhecimento e ânimo em nossas conversas sobre engenharia e carreiras em geral.

*"Oh, my beautiful mother
She told me, son, in life you're gonna go far
If you do it right, you'll love where you are
Oh, my irrefutable father
He told me, son, sometimes it may seem dark
But the absence of the light is a necessary part
Every road is a slippery slope
But there is always a hand that you can hold on to
Looking deeper through the telescope
You can see that your home's inside of you"
(Jason Mraz)*

RESUMO

A crescente utilização de biocombustíveis aumenta a possibilidade de acidentes contendo esses compostos. Os modelos matemáticos auxiliam no gerenciamento de áreas de risco à saúde humana e ao meio ambiente. O modelo SCBR (Solução Corretiva Baseado no Risco) é um modelo numérico, bidimensional e pode ser utilizado como ferramenta na gestão de áreas impactadas. Em vazamentos de mistura de diesel e biodiesel, a baixa solubilidade dos ácidos graxos (biodiesel) e a dificuldade de monitoramento em campo dos produtos intermediários da degradação do biodiesel (butirato, propionato, etc.) apresentam um desafio na simulação de vazamentos com a presença de biodiesel. Neste sentido, este trabalho teve como objetivo avaliar a aplicabilidade do modelo SCBR na simulação do biodiesel em misturas de biocombustíveis. Baseado num experimento de campo, com liberação controlada de 100 L de B20 (20% biodiesel de soja e 80% diesel comercial) foi realizada a calibração do fluxo subterrâneo. Baseada nos dados de campo, a fonte da mistura (diesel + biodiesel) foi simulada tendo o acetato, como representante do biodiesel no modelo. A fonte de B20 foi configurada com 80 L de diesel e 30,19 litros de acetato (produto metabólico de 20 L de biodiesel de soja). A funcionalidade concentração medida, disponível no modelo de fonte do SCBR, foi utilizada para a simulação do acetato (10 mg/L), com meia-vida de 0,35 ano. A avaliação da aplicabilidade do modelo foi realizada a partir da comparação do comprimento de pluma simulado e medido do acetato, avaliando as diferenças entre as distâncias das plumas simuladas e medidas da fonte a partir de um valor de corte definido (0,1 mg/L). Para os cinco períodos de tempo simulados (1, 12, 20, 64, 74 meses) houve coincidência de localização das plumas simuladas e medidas para quatro tempos. Para o tempo de 1 mês, a pluma simulada se localizou a jusante da pluma medida revelando um resultado conservador e adequado para fins de proteção ao meio ambiente. Sendo assim, o modelo se mostrou eficaz na aplicabilidade para simulações de derramamentos contendo o biodiesel.

PALAVRAS-CHAVE: Água subterrânea; biodiesel; B20; modelagem matemática; SCBR.

ABSTRACT

The growing use of biofuels increases the probability of groundwater contamination from biodiesel spills. Mathematical modeling are useful tools for controlling, monitoring and/or preventing the contamination and to implement management and remediation plans for risky areas. One of those tools that allow simulation of a vast range of scenarios is the SCBR (Risk-Based Corrective Solutions) model, which is a numerical model, bi-dimensional and can be applied as a way to manage and control polluted areas. In situations where there are spills of diesel and biodiesel blend on the underground environments, the very low solubility of fatty chain acids (biodiesel) and the complex field monitoring of intermediate products from biodiesel biodegradation (butyrate, propionate, etc.) are a challenge for the simulation containing biofuels. In this paper was assessed the viability to simulate biofuel and diesel blends by the model SCBR. Based on a field experiment, where 100 liters of biodiesel B20 (20% of biofuel and 80% of diesel) were controlled spilled on the grown environment, the groundwater flow was calibrated based on the field data. To represent the biofuel by the model was chosen a product of the biodegradation, the acetate ion. The source of B20 was configured containing 80 liters of diesel and 30,19 liters of acetate ion (metabolic product of soybean biodiesel). The feature "measured concentration" (available on the source factor) was applied for the simulation of acetate (20 mg/L), and the half-life was determined 0,35 year. The analysis of the model's applicability applied the concept of range of location. The acetate plume's length created by the model and those observed on the field experiment were compared, when was implemented the cutting value of 0,1 mg/L. Looking to the periods of simulation (1, 12, 20, 64 and 74 months) the coincidence of plume's location were observed in four of them. For the first month, the plume's length simulated by the model was higher than the measured plume, showing a conservative result and suitable for the protection of the environment. Therefore, the SCBR proved effective for simulating blends of diesel and biodiesel.

KEY-WORDS: Groundwater; biodiesel; B20; modelling; SCBR.

FIGURAS

Figura 1 - Reação geral de Transesterificação.....	6
Figura 2 - Estruturas químicas dos principais ésteres metílicos do óleo de soja	8
Figura 3 - Processos de degradação anaeróbia da matéria orgânica complexa.	20
Figura 4 - Comportamentos dos diferentes biocombustíveis na água subterrânea, em relação ao tempo (t): A) Etanol (altamente solúvel) - fonte móvel de contaminação; B) Biodiesel (pouco solúvel) – fonte fixa de contaminação.....	24
Figura 5 - Modelo de transferência de massa da fonte, fase pura, para a fase dissolvida.	29
Figura 6 - Inserção de substância química no SCBR.....	34
Figura 7 - Inserção da concentração de inibição no SCBR	34
Figura 8 - Influência dos processos de transporte (advecção e dispersão hidrodinâmica com sorção e biodegradação) sobre a concentração de um contaminante em um sistema de fluxo unidimensional.....	36
Figura 9 – Mapa de localização da área experimental B20.....	38
Figura 10 - Imagem de localização da área experimental inserida no SCBR para georreferenciamento.....	40
Figura 11 - Mapa potenciométrico, com a indicação da direção preferencial do fluxo e a localização dos experimentos na área.	42
Figura 12 - Detalhe dos poços utilizados para análises de estratigrafia do solo.....	43
Figura 13 - Perfil estratigráfico da área do B20.....	43
Figura 14 – Liberação do produto em campo e dimensões.....	50
Figura 15 - Distribuição e localização dos poços de monitoramento em faixas longitudinais de amplitude no sentido do fluxo.	53
Figura 16 - Dados de análise residual do simulador para valores simulados e medidos.....	56
Figura 17 – Representação gráfica da calibração dos valores de carga hidráulica dos poços de monitoramento.	56
Figura 18 - Mapa potenciométrico da área B20	59
Figura 19 - Mapa de vetores de velocidade da área B20.....	60
Figura 20 - Avanço da pluma de acetato observado nos tempos (1, 12, 20, 64, 74 meses) no SCBR.	67

TABELAS

Tabela 1 - Composição química do óleo de soja	7
Tabela 2 - Composição química do biocombustível oriundo do óleo de soja	7
Tabela 3 - Propriedades físico-químicas dos principais ésteres metílicos constituintes do biodiesel de soja	8
Tabela 4 - Propriedades físico-químicas para o óleo diesel	10
Tabela 5 - Proporções em massa dos diferentes compostos do diesel.	10
Tabela 6 - Reação de hidrólise do biodiesel (éster)	20
Tabela 7 - Degradação de um AGCL via β -oxidação.....	21
Tabela 8 - Análises granulométricas realizadas nas diferentes camadas de solo encontradas na área experimental.....	44
Tabela 9 - Análise da porosidade efetiva	44
Tabela 10 - Resultado da determinação de matéria orgânica e macronutrientes no solo	46
Tabela 11 - Dados de entrada hidrogeológicos utilizados no modelo SCBR	46
Tabela 12 - Coordenadas da área de simulação e configuração da malha do modelo SCBR	47
Tabela 13 - Localização dos poços de monitoramento e das faixas de amplitude na área B20	52
Tabela 14 - Metodologia aplicada para análises de campo e laboratorial	54
Tabela 15 - Análise residual quantitativa dos valores de carga hidráulica medida e simulados	55
Tabela 16 - Características físico-químicas do acetato utilizadas na simulação	62
Tabela 17 - Configuração e localização da Fonte inserida no modelo..	63
Tabela 18 - Caracterização do cenário de simulação para o acetato no SCBR	65
Tabela 19 - Análise da amplitude de detecção entre a pluma de acetato medida em campo e simulada	70

SIGLAS

ASTM – *American Standard Testing and Materials*

AGCL – Ácidos graxos de cadeia longa

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

B100 – Biodiesel- combustível composto de 100% em volume de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais

B20 - biocombustível composto pela mistura de diesel (80%) e biodiesel (20%), em volume

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

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CO - Carbono orgânico

CoA – Co-enzima A

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

HPA – Hidrocarboneto policíclico aromático

FAME – ésteres metílicos de ácidos graxos (sigla do inglês *fatty acid methyl esters*)

LNAPL – Líquido leve de fase não aquosa (do inglês, *light nonaqueous phase liquids*)

NAPL - Líquido de fase não aquosa (do inglês, *non-aqueous phase liquids*) **NBR** – Norma Brasileira

PM - Poço de monitoramento

PMF - Poço de monitoramento fonte de contaminação POR

PZ – Piezômetro

R – Radical correspondente a cadeia carbônica composta somente por carbono e hidrogênio

REMA – Núcleo Ressacada de Pesquisas em Meio Ambiente

SCBR – Solução Corretiva Baseada no Risco

TOXNET – *Toxicology Data Network*

USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (sigla do inglês *United States Environmental Protection Agency*)

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 (η_e), gradiente hidráulico (dh/dL) e condutividade hidráulica (K).

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

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

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

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

Gerenciamento de áreas contaminadas: O gerenciamento de áreas contaminadas constitui de um conjunto de medidas tomadas com o intuito de minimizar o risco proveniente da existência de áreas contaminadas, à população e ao meio ambiente.

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

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

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 vazios estão totalmente preenchidos por água. Fica situada abaixo da superfície freática e nela todos os vazios existentes no terreno estão preenchidos com água.

Zona vadosa: Compreende a zona não saturada e a franja capilar do solo.

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	9
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 Caracterização do Biocombustível B20	5
3.1.1 Biodiesel	5
3.1.2 Diesel	9
3.2 Fluxo subterrâneo em aquíferos não confinados.....	11
3.3 Mecanismos de transporte e transformação dos contaminantes em ambiente subterrâneo	14
3.3.1 Advecção	16
3.3.2 Dispersão e Difusão	16
3.3.3 Sorção e retardo.....	18
3.3.4 Biodegradação.....	18
3.4 Modelo matemático SCBR.....	24
3.4.1 Condições de Contorno e Recarga	26
3.4.2 Fluxo subterrâneo, transporte e transformação de contaminantes	27
3.4.3 Modelo de Fonte	29
3.4.4 Efeito cossolvência, substrato preferencial e concentração de inibição.....	31
3.4.5 Cinética de biodegradação.....	35
4 METODOLOGIA.....	37
4.1 Área de estudo	37
4.2 Características hidrogeológicas da área	41
4.3 Simulação do fluxo subterrâneo no SCBR	47
4.3.1 Utilização do traçador para avaliação da velocidade de fluxo.....	47

4.4	Simulação do transporte e transformação do biodiesel no B20..	48
4.4.1	Caracterização do biodiesel	48
4.4.2	Configuração de fonte.....	49
4.4.3	Cenários simulados	50
4.5	Avaliação da aplicabilidade do modelo SCBR para simulação do biodiesel presente no B20	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1	Simulação e calibração de carga hidráulica.....	55
5.2	Simulação do transporte e transformação do Biocombustível....	61
5.2.1	Configuração do biocombustível para simulação no SCBR.....	61
5.2.2	Simulação do transporte e transformação do acetato	63
6	CONCLUSÃO	73
7	RECOMENDAÇÕES	75
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77
9	APÊNDICES	85

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda global por energia traz à tona a importância de fontes alternativas de energia. Atualmente, a adição de biocombustíveis a combustíveis fósseis é uma das soluções encontradas com o objetivo de reduzir a dependência dos derivados do petróleo para uso em motores a combustão interna ou para geração de outro tipo de energia. Os biocombustíveis são combustíveis que são derivados de biomassa renovável, por isso, eles são considerados menos impactantes ao meio ambiente do que os combustíveis de origem fóssil (BRASIL, 2005).

Em 2004 no Brasil foi lançado o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) com o objetivo de introduzir o biodiesel na matriz energética do país, e a mistura obrigatória virou lei em 2005. Sendo a mistura legalmente regularizada e obrigatória em território nacional, o óleo diesel brasileiro já é composto por 8% de biodiesel desde março de 2017, onde há a exigência por lei de que este índice passe a ser de 9% em março de 2018, e 10% em março de 2019, podendo a chegar a 15% ao decorrer dos anos seguintes (BRASIL, 2016).

Aliado ao aumento da utilização de combustíveis há o risco de acidentes ambientais relacionados ao vazamento desses produtos em solo e águas subterrâneas oriundos do transporte e armazenamento. Porém no âmbito de pesquisa acerca dos efeitos da mistura do biodiesel ao óleo diesel, os impactos devido à inter-relação desta mistura no ambiente subsuperficial ainda são desconhecidos. A necessidade do gerenciamento da pluma de contaminação, em casos de derramamentos, se dá devido ao fato de que o contato, direto ou indireto, com compostos constituintes da mistura pode causar risco à saúde humana e ao meio ambiente. Uma vez no ambiente subterrâneo, o combustível tende a se propagar juntamente à água subterrânea ou por meio dos mecanismos de transporte. O diesel, por ser derivado do petróleo, apresenta em sua composição os hidrocarbonetos monoaromáticos do grupo BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e os isômeros orto, meta e para xilenos) e HPA (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos) que são considerados os compostos de maior interesse em casos de investigações ambientais, pois, além da toxicidade, eles são compostos de difícil degradação, o

que faz com que sejam persistentes no meio ambiente. Por essas razões, é muito importante que se tenha, no mínimo, um conhecimento aproximado do avanço da contaminação em uma situação de derramamento da mistura de diesel e biodiesel em água subterrânea.

Em casos de derramamentos de combustíveis em ambiente subterrâneo, uma ferramenta utilizada para auxiliar no gerenciamento ambiental da área impactada é a modelagem matemática, em que é possível simular fluxo, transporte e transformação dos contaminantes em águas subterrâneas. Um dos modelos utilizado com esta finalidade, e que será empregado no presente trabalho, é o modelo SCBR (Solução Corretiva Baseada no Risco), que vem sendo desenvolvido pela Universidade Federal de Santa Catarina, no Núcleo Ressacada de Pesquisas em Meio Ambiente (REMA), em parceria com a ESSS (*Engineering Simulation and Scientific Software*) e a Petrobras. O modelo foi homologado em maio/2017 para uso exclusivo dentro da Petrobras. Ele é um modelo matemático bidimensional para o gerenciamento e/ou prevenção de áreas onde são desenvolvidas atividades potencialmente poluidoras. Atualmente, o SCBR ainda não dispõe de uma rotina alternativa para a simulação de derramamentos ocorridos na presença do composto biodiesel.

A importância desse trabalho está na avaliação da aplicação do modelo SCBR para a simulação da mistura de biodiesel e diesel em águas subterrâneas. Destaca-se nesta abordagem o trabalho de Chiaranda (2011) que avaliou as alterações biogeoquímicas em um derramamento controlado da mistura diesel/biodiesel em água subterrânea a partir de um experimento realizado no REMA, localizado na Fazenda Ressaca da UFSC, situada no sul da ilha de Florianópolis/SC. O trabalho de Chiaranda (2011) proporcionará o cenário real de campo e os dados medidos necessários para a calibração e posteriormente comparação com aqueles que serão simulados como o modelo SCBR.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar a aplicabilidade do modelo matemático SCBR (Solução Corretiva Baseada no Risco) como ferramenta para simulação de biodiesel presente em derramamentos de misturas com diesel e biodiesel em subsuperfície. Com intuito de alcançar o objetivo geral, o trabalho será estruturado a partir dos seguintes objetivos específicos:

- Avaliar a configuração adequada do combustível B20 para simulação no modelo SCBR;
- Simular e calibrar o fluxo subterrâneo da área experimental do B20 com base em dados de campo;
- Simular e calibrar o transporte do biodiesel presente no B20 baseado nos dados do experimento de campo;
- Avaliar a aplicabilidade do modelo SCBR na simulação do biodiesel.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Caracterização do Biocombustível B20

3.1.1 Biodiesel

Atualmente a definição mais aceita pelos pesquisadores do tema é que quimicamente o biodiesel pode ser definido como um combustível composto de ésteres alquílicos de ácidos graxos, derivados de lipídeos de ocorrência natural como gorduras animais ou óleos vegetais como soja, palma, girassol, babaçu, amendoim, mamona, pinhão-manso e caroço de algodão por exemplo.

Os óleos vegetais são compostos predominantemente pelos triglicerídeos que são uma combinação do glicerol (um triálcool) com ácidos, especialmente ácidos graxos (ácidos carboxílicos de longa cadeia alquílica). A obtenção do biodiesel é realizada por meio da reação de transesterificação, também conhecida como alcoólise. Neste processo, os triglicerídeos presentes nos óleos reagem com álcoois como etanol ou metanol na presença de catalisadores ácidos ou básicos. Nesta reação, são necessários três mols de álcool por mol de triglicerídeo para formar três mols de um éster graxo (podendo ser metílico ou etílico, dependendo do álcool utilizado) e uma molécula de glicerol. As moléculas de álcool quebram as ligações dos triglicerídeos pela transferência de hidrogênio, formando assim ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol (ANP, 2016; FREEDMAN et al., 1984). Esta reação é apresentada na Figura 1, onde R_n representa os radicais constituintes da cadeia carbônica dos ácidos graxos presentes no óleo vegetal, que podem ser uma vasta gama de grupos químicos (VIANNI, 1995), e R' equivale aos carbonos constituintes dos álcoois, mais comumente equivalendo a um carbono para o metanol ou dois no caso do uso do etanol como reagente.

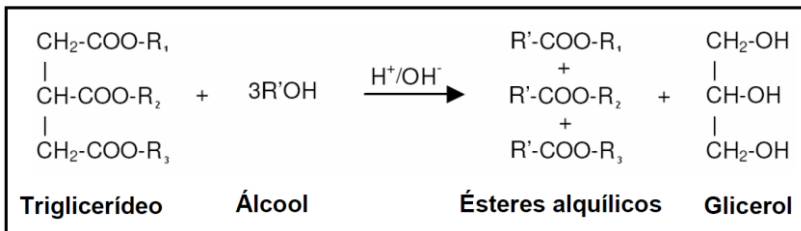


Figura 1 - Reação geral de Transesterificação.

Fonte: Chiaranda, 2011.

No Brasil a soja é a principal matéria-prima utilizada devido à experiência de produção e comercialização, à ampla estrutura, às características agrônômicas favoráveis e ao maior domínio de informações tecnológicas. Além disso, conforme atestado por Freedman et al. (1984), a transesterificação utilizando óleo de soja é um dos óleos que apresenta alta taxa de rendimento e formação de ésteres (biodiesel) quando comparado com outros óleos vegetais. Quanto à utilização do agente transesterificante, um álcool primário, a preferência é pelo metanol, pois a reação com esse composto utiliza menor quantidade de reagente, acarretando em um menor custo, menor tempo de reação e menor afinidade de reação com a glicerina, o que favorece a separação posterior, conforme experimento evidenciado por Freedman et. al. (1986). A glicerina formada no processo de transesterificação pode ser utilizada como ingrediente para confecção de cosméticos, lubrificantes, sabonete entre outros, já o que resta do grão de soja (ou outra matéria-prima utilizada) pode ser comercializada como ração animal.

Os principais constituintes do óleo de soja são os óleos palmítico (16:0)¹, esteárico (18:0), oleico (18:1), linoleico (18:2) e linolênico (18:3), cuja proporção se mantém aproximadamente constante após a reação de transesterificação. A partir desse processo

¹ Os ácidos graxos são apresentados com dois números: o primeiro indica o número total de átomos de carbono na cadeia, e o segundo, a quantia de insaturações presentes na molécula.

são formados os ésteres metílicos de ácidos graxos dos óleos anteriormente citados, que são os principais constituintes do biodiesel de soja. Nas tabelas 1 e 2 são apresentadas a constituição típica do óleo de soja e a do biodiesel de soja respectivamente. Na Figura 2 as estruturas moleculares dos ésteres constituintes do biocombustível de soja estão representadas, e a Tabela 3 exibe as principais propriedades físico-químicas das substâncias citadas.

Tabela 1 - Composição química do óleo de soja.

Ácido Graxo	Composição em porcentagem (%)
Palmítico	11,3 ± 0,1
Estearíco	3,5 ± 0,1
Oleico	23,6 ± 0,1
Linoleico	54,7 ± 0,1
Linolênico	6,9 ± 0,1

Fonte: Ndiaye et al., 2006.

Tabela 2 - Composição química do biocombustível oriundo do óleo de soja.

Ésteres	Biodiesel de soja (%)
Palmitato (C16:0)	12,1
Estearato (C18:0)	4,4
Oleato (C18:1)	28,1
Linoleato (C18:2)	42
Linolenato (C18:3)	13,3

Fonte: Gomes, 2008.

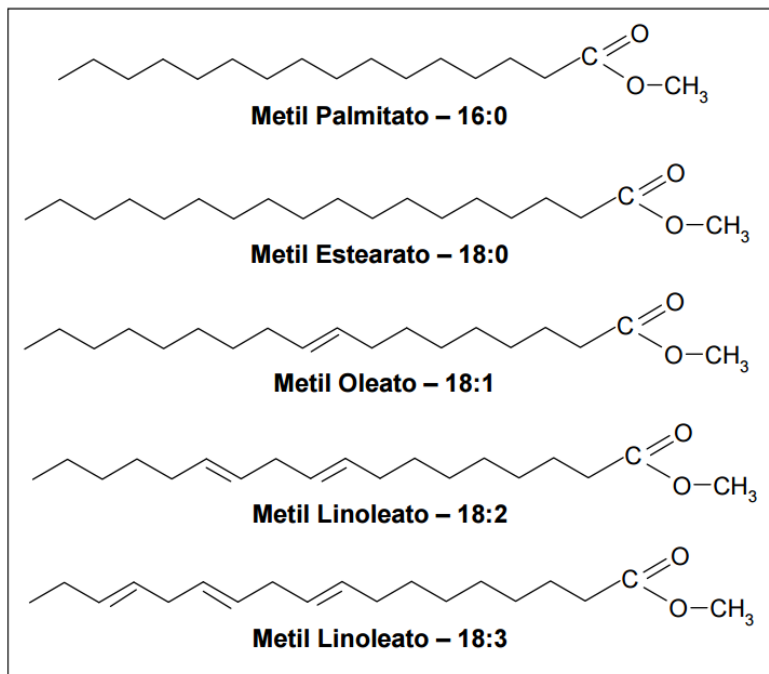


Figura 2 - Estruturas químicas dos principais ésteres metílicos do óleo de soja.

Fonte: Chiaranda, 2011.

Tabela 3 - Propriedades físico-químicas dos principais ésteres metílicos constituintes do biodiesel de soja

Composto	Fórmula Molecular	Massa Molecular (g.mol ⁻¹)	Densidade (g.cm ⁻³)
Metil Palmitato	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270,457 ⁽¹⁾	0,852 ⁽³⁾
Metil Estearato	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298,51 ⁽²⁾	0,8498 ⁽²⁾
Metil Oleato	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296,49 ⁽²⁾	0,8739 ⁽²⁾
Metil Linoleato	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294,4756 ⁽²⁾	0,889 ⁽³⁾
Metil Linolenato	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	292,46 ⁽²⁾	0,895 ⁽⁴⁾

⁽¹⁾PUBCHEM, ⁽²⁾TOXNET, ⁽³⁾SIGMA ALDRICH, ⁽⁴⁾Science lab

É importante conhecer a estrutura e conseqüentemente as propriedades físico-químicas de um composto, pois elas vão influenciar no seu comportamento no meio ambiente. As características, por exemplo, como a massa molecular, a solubilidade em água, a pressão de vapor e os coeficientes de partição entre os meios são as que mais influenciam na distribuição e na mobilidade dos compostos orgânicos.

O biodiesel tem propriedades muito próximas as do diesel, entretanto, não contém enxofre na composição e apresenta número de cetano e viscosidade levemente maiores que o diesel. Por isso, não há um limite na proporção de mistura desse biocombustível com o diesel, que pode existir na proporção de 2% de biodiesel e 98% de diesel (B2), ou contendo 20% de biodiesel e 80% de diesel (B20), inclusive pode ser usado puro (B100) diretamente nos motores a diesel. Em função da composição química estruturada em cadeias de ácidos graxos que variam de 16 a 18 carbonos, bem como devido à ausência de moléculas aromáticas e à disponibilidade de ligações éster de alta energia o biodiesel tende a ser mais propenso à biodeterioração do que os combustíveis fósseis, nos casos de vazamento de uma mistura.

3.1.2 Diesel

O óleo diesel é uma fração do petróleo obtida a partir da separação dos destilados médios, usada como combustível em veículos de motor diesel. Esta denominação foi designada em homenagem à Rudolf Diesel inventor desse motor de ignição por compressão no século XIX.

O diesel é um líquido com odor forte e característico, inflamável, medianamente tóxico, volátil, límpido e isento de material em suspensão.

O craqueamento ou destilação do petróleo produz várias frações do óleo cru, com aplicações comerciais definidas. Essas frações são distinguidas pelo seu número de carbono e ponto de ebulição, incluindo a gasolina, nafta, óleo diesel, óleo lubrificante, GLP (gás liquefeito de petróleo), querosene e parafinas (KAIPPER, 2003). Na constituição do diesel de petróleo encontra-se uma mistura de hidrocarbonetos contendo entre doze a vinte átomos de carbono, predominantemente alifáticos, olefínicos, cicloparafínicos e aromáticos com quantidade variável de enxofre e aditivos.

Silva (2005) cita que devem ser adequadamente delineadas as proporções desejadas dos componentes constituintes do óleo diesel para que o produto final que atenda às especificações necessárias de bom desempenho, com o mínimo desgaste nos motores dos veículos; além disso, serve para que os níveis de emissões sejam contidos nos limites considerados ambientalmente aceitáveis.

Para o trabalho de Kaipper (2003) foi realizada a caracterização de um óleo diesel comercial pelo CENPES (Centro de Pesquisas da Petrobras). Na Tabela 4 podem ser observadas as propriedades físico-químicas, e na Tabela 5 os tipos de hidrocarbonetos e suas proporções.

Tabela 4 - Propriedades físico-químicas para o óleo diesel.

Propriedades	Óleo Diesel
Peso Molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	200,0 – 220,0
Densidade relativa a 20/24 °C ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	0,8376
Viscosidade cinemática a 40 (cSt)	2,880
Pressão de vapor, mmHg	10,34
Ponto inicial de Ebulição (°C)	139,10
Ponto de fulgor (°C)	45,00

Fonte: Kaipper, 2003.

Tabela 5 – Tipo de hidrocarbonetos do diesel e suas proporções em massa.

Hidrocarbonetos % em massa		
Alifáticos	Saturados	74,8
	Oleofinas	0,4
Aromáticos	Monoaromáticos	17,7
	Diaromáticos	5,0
	Poliaromáticos	2,1

Fonte: Kaipper, 2003.

Segundo a caracterização apresentada acima, verifica-se que 75,2% da massa do óleo diesel são hidrocarbonetos alifáticos onde somente 0,4% possuem ligações duplas em suas cadeias (oleofinas). Já

os outros 24,8% correspondem aos hidrocarbonetos aromáticos que são, predominantemente, monoaromáticos (17,7%), como os BTEX, e o restante (7,1%) formado pelos policíclicos aromáticos, os HPA.

Dos hidrocarbonetos constituintes do óleo diesel, os de maior interesse em investigações ambientais são os aromáticos, pois, além de serem tóxicos eles são persistentes no meio ambiente, ou seja, são de difícil degradação. Dentre eles, os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e os isômeros *orto*, *para* e *meta* xilenos) são os que são mais preocupantes do ponto de vista de riscos à saúde e impacto ambiental, devido às elevadas solubilidades e volatilidades, que permite com que esses compostos possam ser rapidamente transferidos e transportados para a água e solo, destacando-se o benzeno devido ao seu potencial carcinogênico (ATSDR, 2007). Entre os 100 diferentes HPA existentes, 16 são tidos como mais importantes pela ATSDR (1995) por serem os que possuem maior risco toxicológico dado seu efeitos carcinogênicos e sua maior ocorrência em locais contaminados entre eles estão: acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno, benzo(k)fluoranteno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno, fluoranteno, fluoreno, indeno (1,2,3-cd) pireno, fenantreno, naftaleno, pireno.

3.2 Fluxo subterrâneo em aquíferos não confinados

O solo é constituído por rochas permeáveis, e nesses poros, abaixo da superfície, há o acúmulo de ar e água. Essas regiões são conhecidas como zona vadosa ou zona de aeração e zona saturada (onde há saturação de água nos poros). A água que se encontra na zona vadosa, região onde há presença de ar e água, é utilizada pelas raízes das plantas localizadas nessa região. A medida que há o consumo de água pelas plantas, a água é evaporada em forma de vapor para a atmosfera. Sob certas condições a água pode escoar pela zona vadosa por gravidade ou também migrar de volta à superfície por evaporação (FETTER, 1994).

O excesso de água no solo é arrastado para baixo como resultado da força da gravidade a partir do processo denominado drenagem por gravidade. A certa profundidade, os poros das rochas são saturados com água, o topo da área de saturação do solo é

conhecido como sendo o nível do lençol freático e a água contida nessa região é a água subterrânea. O fluxo de água subterrânea é o movimento que a água realiza no ambiente subterrâneo, e que podem aflorar na superfície formando lagos, rios e oceanos (FETTER, 1994).

Os aquíferos podem ser constituídos por um solo composto por substrato com características de poros contínuos, ou seja, permeável em sua extensão e limitado por uma base impermeável. Esse aquífero é caracterizado por apresentar sua superfície em equilíbrio com a pressão atmosférica, a qual se relaciona livremente. Esse tipo de aquífero é denominado aquífero não confinado ou livre, e possuem ainda característica de recarga direta influenciada pela quantidade de chuva na área. Os aquíferos livres são os mais conhecidos e explorados, sendo aqueles também que apresentam maiores problemas por contaminação (FETTER, 1994).

O movimento da água (vazão) é diretamente proporcional à diferença de altura da água entre dois pontos e inversamente proporcional ao comprimento da linha de fluxo. A razão da diferença de cargas hidráulicas (dh) pela distância entre os pontos (dl) é conhecida como gradiente hidráulico (dh/dl), que pode ser compreendido como sendo a perda ou ganho de carga por unidade de comprimento (FETTER, 1994), conforme apresentado na equação 1.

$$Q = -K \frac{dh}{dl} \quad \text{(Equação 1)}$$

Darcy determinou também que o fluxo subterrâneo é proporcional ao coeficiente de proporcionalidade K que é conhecida pela lei de Darcy como condutividade hidráulica. Esse coeficiente leva em consideração as propriedades do meio, como porosidade, tamanho, forma e distribuição das partículas e também as características do fluido que esta percorrendo no meio, como viscosidade e massa específica (FETTER, 1994). A condutividade hidráulica pode ser descrita, portanto, como a capacidade do meio poroso em transmitir água, ou seja, a facilidade com que a água se desloca ao longo do perfil do solo, sua magnitude podendo ser determinado tanto em laboratório como em campo (BEDIENT et al., 1994).

Quando a água escorre por um canal ou tubo, a vazão Q é igual ao produto de sua velocidade (v) e a área da seção transversal (A). A equação 2 representa o cálculo da vazão.

$$Q = vA \quad \text{(Equação 2)}$$

$$v = \frac{Q}{A}$$

Porém no caso de um ambiente subterrâneo, a área da seção transversal do fluxo de água pelos poros é na realidade muito menor que as dimensões de área do aquífero, sendo, portanto, igual ao produto da porosidade efetiva do solo do aquífero e suas dimensões físicas. O escoamento da água ocorre somente pelos espaços vazios dos poros. Além disso, uma parte dos poros pode estar ocupada por água estagnada que fica presa às frestas de rochas do solo, que não se move com o fluxo. A porosidade efetiva é aquela porção do solo onde há espaço livre por onde pode acontecer o fluxo de água (FETTER, 1994).

$$A_{poros} = \eta_{ef} \times A_{total} \quad \text{(Equação 3)}$$

Onde A_{poros} é igual a área de vazios do solo, η_{ef} é a porosidade efetiva e A_{total} é a área total. Assim sendo, a velocidade linear média (v_x) verdadeira de escoamento subsuperficial é dada pela equação abaixo:

$$v_x = \frac{Q}{\eta_{ef}A} = \frac{Kdh}{\eta_{ef}dl} \quad \text{(Equação 4)}$$

A porosidade total (η) é dada como a relação entre o volume de vazios do solo (V_v) e o volume total analisado (V), ou também, a soma da porosidade específica (η_{ef}) com a retenção específica do solo (S_r) (equação 5). Já a porosidade específica ou efetiva expressa a quantidade de água fornecida por unidade de volume do material, isto é, a relação de água que irá drenar sob a influência da gravidade e o volume total analisado (equação 6). Onde V_v se refere ao volume de vazios, ou água drenada por gravidade; e V é o volume total da amostra analisada. E a retenção específica (S_r) representa ao o volume de água retido (V_r) como um filme na rocha após ser drenada pela gravidade conforme a equação 7.

$$\eta = \frac{V_v}{V} = \eta_{ef} + S_r \quad \text{(Equação 5)}$$

$$\eta_{ef} = \frac{V_d}{V} \quad \text{(Equação 6)}$$

$$S_r = \frac{V_r}{V} \quad \text{(Equação 7)}$$

Outro conceito importante de conhecer para o estudo do fluxo em aquíferos, o armazenamento específico (S_s), que é a quantidade de água armazenada ou expelida do material saturado (V_w) na variação de carga hidráulica (dh) e volume do meio (V_t), conforme descrito a seguir.

$$S_s = \frac{dV_w}{V_t} \frac{1}{dh} \quad \text{(Equação 8)}$$

Teoricamente, o armazenamento específico S_s é relacionado com a compressibilidade da água e do aquífero, por isso, conforme Fetter (1994) pode ser descrito como:

$$S_s = \rho_w g (\alpha + \eta \beta) \quad \text{(Equação 9)}$$

Onde, ρ_w = densidade da água; g = aceleração da gravidade; α = compressibilidade do aquífero; η = porosidade e β = compressibilidade da água.

3.3 Mecanismos de transporte e transformação dos contaminantes em ambiente subterrâneo

Após um vazamento na subsuperfície, os derivados do petróleo no meio ambiente tendem a se difundir pela zona vadosa, região que compreende a zona não saturada e a faixa da franja capilar, e posteriormente, pela zona saturada do solo. Nos derramamentos os contaminantes podem ser encontrados em quatro estados distintos: como produto puro, ou seja, fase livre não aquosa (NAPL, nonaqueous-phase liquid); sorvidos na matriz do solo; dissolvidos na água ou volatilizados na fração gasosa do solo (WIEDEMEIER, et al., 1999). Os processos que controlam o avanço da pluma são denominados processos de transporte de contaminantes.

A capacidade de um composto se mover de um meio a outro é governado pelas propriedades físico-químicas do mesmo, que irão

influenciar no transporte e destino dos contaminantes. As propriedades que mais atuam no comportamento da mobilidade dos hidrocarbonetos são a massa molecular, a solubilidade em água, a pressão de vapor e os coeficientes de partição entre os meios, como a constante da lei de Henry e os coeficientes de partição octanol/água (K_{ow}) e carbono/água (K_{oc}) (SCHWARZENBACH et al. 2003).

Segundo a lei de Raoult (SIENKO e PLANE, 1961), expressa na equação 10, admitindo que o combustível se comporte como uma mistura orgânica ideal, a partir da solubilidade aquosa de um componente puro e a fração molar do componente neste combustível é possível realizar o cálculo da concentração dos constituintes na fase aquosa.

$$C_w^i = s^i * x_s^i \quad \text{(Equação 10)}$$

Onde, C_w^i é a concentração em equilíbrio do componente i na fase aquosa; s^i é a solubilidade do componente puro i na água e x_s^i é a fração molar de i no combustível.

Em um episódio de derramamento em subsuperfície, a massa total de poluentes será distribuída entre várias fases do meio poroso que compreende as zonas insaturada e saturada do solo. Produtos de petróleo como o diesel e a gasolina são classificados como LNAPL (light nonaqueous-phase liquid), pelo fato deles possuírem densidade menor que a da água, além de que a grande parte de seus compostos constituintes possuírem baixa solubilidade em água, se mantendo assim em uma fase não dissolvida em ambiente aquático (BENDIET, 1994).

Logo após um derramamento de combustíveis no ambiente, o composto caracterizado como LNAPL migra pela zona não saturada do solo por influência da gravidade como um produto separado, imiscível, preenchendo os espaços intersticiais do solo, deixando, por onde passar, massas residuais. Quando o LNAPL alcança a faixa da franja capilar, onde já se tem presença de água, o composto inicia seu processo de espalhamento lateral pela diferença de gradiente hidráulico, formando assim, uma pluma flutuante de produto livre (NEWELL, 1995). No decorrer deste processo o produto estará em contato tanto com o ar, quanto com a água subterrânea, favorecendo os processos de volatilização e dissolução que ocorrem nesses meios respectivamente. Uma vez que os contaminantes se particionam em

diferentes fases, a fase volátil se move pela zona vadosa e os contaminantes se particionam de sua fase pura de NAPL para a água subterrânea presente na zona saturada. A extensão que os contaminantes se volatilizam e dissolvem é limitado, em parte, por sua pressão de vapor e pela solubilidade respectivamente (KIM e CORAPCIOGLU, 2003).

Os principais processos de transporte de solutos em água subterrânea incluem **Advecção, dispersão, difusão, adsorção e biodegradação.**

3.3.1 Advecção

A advecção representa o movimento de um contaminante com o fluxo de água subterrânea de acordo com a velocidade intersticial do meio poroso (v_x), que é determinada pela equação de Darcy apresentada na equação 11. Como já definido anteriormente, a velocidade linear média está associada com a porosidade efetiva do meio (n_{ef}), que é por onde a água pode efetivamente escoar, com a condutividade hidráulica (K) e com o gradiente hidráulico ($\frac{dh}{dL}$), e ocorre independentemente das propriedades do contaminante.

$$v_x = \frac{K}{n_{ef}} \frac{dh}{dL} \quad \text{(Equação 11)}$$

Vale ressaltar que a velocidade de infiltração é igual a média da velocidade linear de um contaminante nos poros, e é a velocidade correta que governa o transporte de solutos (BEDIENT et al.,1994).

3.3.2 Dispersão e Difusão

Os processos de dispersão mecânica e difusão não podem ser separados no fluxo de contaminantes em água subterrânea. Ao invés disso, um fator denominado coeficiente de dispersão hidrodinâmica (D_L) é introduzido, que considera o transporte mecânico e a difusão, conforme a equação:

$$D_L = \alpha_L v_x + D \quad \text{(Equação 12)}$$

Onde, D_L é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica longitudinal; α_L é a dispersão dinâmica; v_x é a velocidade linear média da água subterrânea e D^* representa a difusão molecular.

Conforme o contaminante percorre os poros do solo ocorre a sua mistura com a água não contaminada, resultando assim em uma diluição do contaminante pelo processo conhecido como dispersão, que pode ser longitudinal (paralela ao fluxo) e transversal (perpendicular ao fluxo). Esse mecanismo é influenciado pela heterogeneidade do meio que cria variações nas velocidades e nas linhas de fluxo de água. Essas variações são resultantes da variedade do tamanho dos poros, da tortuosidade do caminho do fluxo e da variável no interior de um poro individual (BEDIENT et al., 1994), e é descrito por FETTER (1994) como sendo o produto da velocidade linear média (v_x) e um fator denominado dispersão dinâmica (α_L) conforme apresentado na equação 13:

$$\text{Dispersão mecânica} = \alpha_L v_x \quad \text{(Equação 13)}$$

Difusão é um processo a nível molecular que causa espalhamento por diferença de concentrações, causando o movimento do soluto de uma área com maior concentração para a de menor concentração. Esse mecanismo de transporte pode ocorrer mesmo sem a presença de velocidade na água, e é descrita pela equação 14:

$$f_x = -D_d \frac{dC}{dx} \quad \text{(Equação 14)}$$

Onde, f_x é fluxo de massa; D_d é o coeficiente de difusão e $\frac{dC}{dx}$ é gradiente de concentração.

Geralmente, a difusão somente é considerada em casos de velocidades extremamente pequenas, como no caso de transporte em meios muito pouco permeáveis. Por isso, normalmente, o processo de dispersão é dominante no espalhamento da pluma em águas subterrâneas.

3.3.3 Sorção e retardo

A sorção é o mecanismo onde os contaminantes dissolvidos particionam-se da água subterrânea para a matriz sólida do solo, aderindo nas partículas de solo causando o retardo do avanço da pluma de contaminantes em relação à velocidade média do fluxo de água no ambiente subterrâneo.

Os minerais argilosos e a matéria orgânica são as maiores influências no processo de sorção de contaminantes em um aquífero. Predominantemente nos aquíferos, o retardo é controlado pela quantidade de material orgânico presente no solo e pela afinidade do soluto com material orgânico. Sendo assim, quanto maior a fração orgânica (f_{oc}) maior será o retardo no deslocamento, dependendo também da mobilidade do poluente no fluxo subsuperficial (K_d).

O coeficiente de retardo para sorção linear é, segundo Fetter (1994), dado pela equação 15 apresentada a seguir.

$$R = 1 + \frac{\rho_b K_d}{\eta_e} \quad \text{(Equação 15)}$$

Onde R é o coeficiente de retardo, ρ_b a densidade do aquífero, η_e é a porosidade efetiva do aquífero e o K_d é o coeficiente de distribuição é encontrado pela equação 16:

$$K_d = K_{oc} f_{oc} \quad \text{(Equação 16)}$$

Em que K_{oc} é o coeficiente de partição do composto na fração orgânica do solo e f_{oc} representa a fração de carbono orgânico no solo.

3.3.4 Biodegradação

A biodegradação reduz a massa dos contaminantes e os transforma em moléculas mais simples. No caso de compostos tóxicos, este processo realiza a biotransformação, que é a conversão desses compostos em subprodutos atóxicos (BEDIENT et al., 1994; WIEDEMEIER et al., 1999).

Ao ocorrer um derramamento, os hidrocarbonetos de petróleo começam a ser degradados aerobicamente, porém, a exaustão do oxigênio dissolvido ocorre rapidamente em consequência da intensa

atividade microbiana que ocorre no subsolo. Devido a este fato, em geral, em áreas onde há o derramamento de hidrocarbonetos de petróleo, a degradação anaeróbia é predominante (CHRISTENSEN et al., 1994; ANDERSON e LOVLEY, 1997; FERNANDES, 2002).

O consumo energético de oxigênio para um derramamento de 1 litro de biodiesel, 1 litro de etanol e 1 litro de gasolina (contendo 10% v/v de BTEX), e os resultados apresentaram que a demanda teórica necessária de oxigênio calculada (em massa) para degradar o biodiesel é duas vezes maior que a necessária para degradar o etanol e oito vezes maior do que a utilizada para degradar os compostos BTEX constituintes da gasolina. Em suma, para derramamentos subsuperficiais contendo biodiesel, condições anaeróbias irão prevalecer nos processos de degradação dos contaminantes.

Essas reações de biodegradação em ambiente anaeróbio para os compostos orgânicos são realizadas pelos micro-organismos a partir de reações de oxidação-redução. Nestas reações os doadores de elétrons, que são os contaminantes, são parcialmente oxidados na presença de receptores de elétrons, produzindo os denominados subprodutos metabólicos que são espécies reduzidas dos compostos originários. Essas reações dependem principalmente, da natureza dos receptores de elétrons disponíveis, sendo eles compostos inorgânicos como nitrato, sulfato, enxofre ou íon metálicos oxidados, com a produção de dióxido de carbono, nitrogênio, sulfeto ou ferro II com a degradação da matéria orgânica. Na ausência de receptores de elétrons inorgânicos, o dióxido de carbono e os prótons são os receptores finais de elétrons nas reações de oxidação-redução, e isso caracteriza o ambiente metanogênico (STAMS et al., 2006).

Para Fenchel (2012), quando acontecem reações de degradação da matéria orgânica em condições metanogênicas, os processos metabólicos envolvidos podem ser classificados como: hidrólise, acidogênese (ou fermentação), acetogênese e metanogênese. Na Figura 3 o fluxograma apresenta simplificada as reações que ocorrem na degradação da matéria orgânica em processos metanogênicos em ambiente subterrâneo e seus subprodutos intermediários e finais.

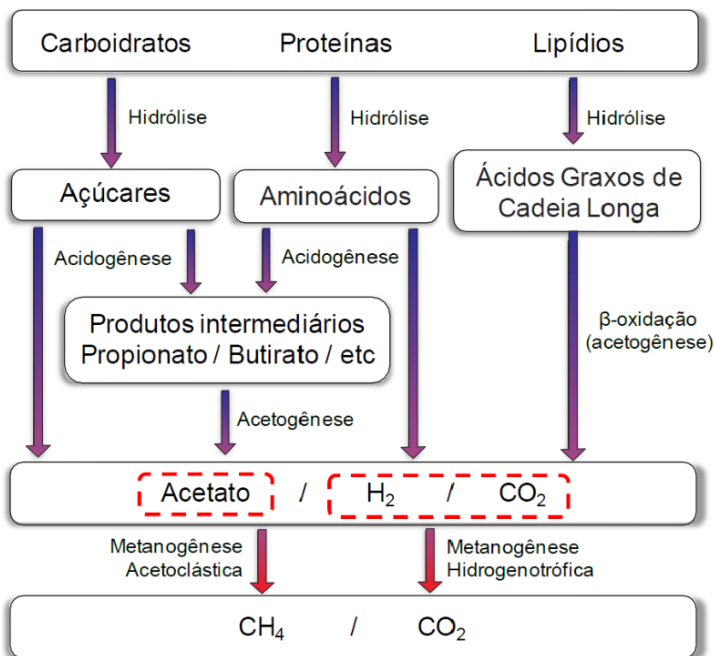


Figura 3 - Processos de degradação anaeróbica da matéria orgânica complexa.

Fonte: Chiaranda, 2011.

- **Biodiesel**

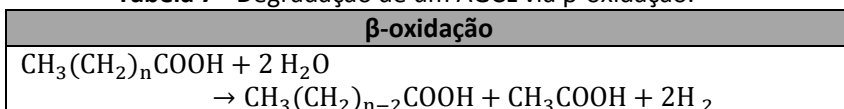
Em ambientes sem oxigênio, todos os compostos constituintes do biodiesel (os ésteres) são hidrolisados à ácidos graxos de cadeia longa (AGCL,) e álcool (metanol ou etanol, conforme o álcool utilizado na transesterificação do biodiesel). Esta reação está representada na Tabela 6, onde $R_1\text{-COOH}$ e $R'\text{OH}$ correspondem aos produtos ácidos graxos e álcool, respectivamente.

Tabela 6 - Reação de hidrólise do biodiesel (éster).

Hidrólise do Biodiesel
$R_1\text{COOR}' + \text{HOH} \rightarrow R_1\text{COOH} + R'\text{OH}$
Biodiesel + água → ácido graxo + álcool

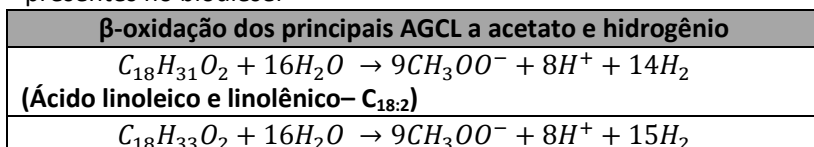
Após este processo, ocorre a degradação dos AGCL por meio da β -oxidação. Esta reação ocorre de forma cíclica, onde os ácidos graxos sofrem sucessivas remoções de dois carbonos de sua estrutura na forma de acetil-CoA, que logo em seguida é convertido a acetato com a utilização de uma molécula de H_2O , até o total consumo de seus carbonos. Por exemplo, o ácido palmítico, que compreende 16 carbonos em sua constituição, sofre esse processo de oxidação sete vezes, cada um, portanto, formando um acetil-CoA contendo dois carbonos, sendo este o resultado da perda dos mesmos dois carbonos de sua estrutura, e como subproduto de cada ciclo tem-se um acil-CoA graxo com dois carbonos a menos, que será consumido no ciclo seguinte. No final dos sete ciclos os últimos dois carbonos restantes (originalmente C-15 e C-16) também resultam em acetil-CoA. Ou seja, o resultado da β -oxidação de uma molécula de palmitato com 16 carbonos resulta em 8 moléculas de acetil-CoA (posteriormente acetato) contendo dois carbonos cada (LEHNINGER et al., 1993). Onde, na reação apresentada, na tabela 7, $CH_3(CH_2)_nCOOH$ e $CH_3(CH_2)_{n-2}COOH$ diz respeito ao ácido graxo de cadeia longa que será consumido e ao seu produto ao final de um ciclo da β -oxidação respectivamente, e o CH_3COOH que representa o produto final da reação, o Acetato.

Tabela 7 - Degradação de um AGCL via β -oxidação.



Na Tabela 14 são apresentadas as reações de transformação de cada um dos principais ácidos graxos de cadeia longa (AGCL) encontrados no biodiesel para gerar seu subproduto metabólico mais simples, o acetato.

Tabela 14 - Reações de transformação dos principais AGCL presentes no biodiesel



(Ácido oleico – C_{18:1})
$C_{18}H_{35}O_2 + 16H_2O \rightarrow 9CH_3COO^- + 8H^+ + 16H_2$
(Ácido esteárico – C_{18:0})
$C_{16}H_{31}O_2 + 14H_2O \rightarrow 8CH_3COO^- + 7H^+ + 14H_2$
(Ácido palmítico – C_{16:0})

Fonte: Chiaranda, 2011.

- **Influência do biodiesel na degradação e no transporte do diesel**

Devido a crescente utilização de biocombustíveis em misturas com combustíveis fósseis, faz-se necessário o aumento de estudos sobre a relação dessa mistura no processo de transformação de seus constituintes em ambiente subterrâneo para que seja possível determinar as possíveis consequências dessa inter-relação.

A partir de estudos realizados por Zhang et al. (1998) a biodegradabilidade de vários tipos de biodiesel contendo diferentes proporções de mistura de diesel/biodiesel (B20, B50, B80) foi analisada. Esses estudos demonstraram que todos os tipos de biodiesel puro são biodegradáveis.

No que diz respeito ao biodiesel puro (B100) estudos realizados por Chiaranda (2011) comprovaram que a sua degradação é mais rápida e fácil do que a biodegradação do diesel fóssil. Algumas razões podem ser utilizadas para explicar este fato, como, por exemplo: o biodiesel é constituído por ácidos graxos puros, sendo assim as enzimas que a degradam naturalmente já existem; os ácidos graxos são cadeias de hidrocarbonetos com dois átomos de oxigênio, que faz com que sejam muito ativos biologicamente, por outro lado os alcanos e alcenos, constituintes do óleo diesel não possuem oxigênio em suas cadeias e por isso não são prontamente biodegradados. Adicionalmente, os compostos constituintes do óleo diesel fóssil são quimicamente mais complexos e mais tóxicos.

No caso da gasolina brasileira, por exemplo, que também apresenta biocombustível em sua formulação, foi observado que no ambiente subsuperficial o etanol, devido à sua infinita solubilidade em água e em compostos orgânicos, pode aumentar a solubilidade dos compostos presentes nos combustíveis, propriedade conhecida como *efeito cossolvência*. Esta propriedade pode aumentar a concentração

dos contaminantes na água subterrânea e gerar plumas mais longas dos contaminantes. O biocombustível exerce ainda influência sobre os compostos da gasolina, retardando temporariamente a degradação dos componentes mais tóxicos, pois é preferencialmente consumido, agindo como um *substrato preferencial*. Já o etanol ao ser degradado, estimula a biomassa do aquífero, beneficiando a biodegradação dos compostos da gasolina, porém com uma área de pluma maior do que a esperada com gasolina pura (CORSEUIL et al., 2011b).

De forma semelhante, em presença do biodiesel, os micro-organismos presentes na subsuperfície utilizam os ácidos graxos de cadeia longa presentes no biocombustível como fonte de energia primária, causando assim um aumento da biomassa bacteriana no solo. Essa ação pode promover um aumento na taxa de degradação do diesel fóssil quando presente em misturas com biodiesel do que em derramamentos contendo somente o combustível fóssil em seu estado puro. Esse processo pode descrever o produto primeiramente utilizado pelos micro-organismos como *substrato preferencial*, onde ocorre a utilização de um substrato facilmente biodegradável como fonte de carbono para estimular a biomassa e viabilizar a degradação do outro substrato que contém compostos mais perseverantes. Porém, diferentemente da ação do etanol na solubilidade dos compostos da gasolina, o biodiesel, devido à alta viscosidade e baixa solubilidade, age como uma fonte fixa, que não se mistura facilmente com a água subterrânea, causando um aumento da biomassa em uma área relativamente menor do que a do etanol, conforme pode ser observado na Figura 4. Os resultados encontrados em Corseuil et al. (2011c) mostram que potencial inibidor do biocombustível inclui mecanismos como degradação preferencial, por exemplo, porém a diferença de viscosidade, solubilidade e propriedades de migração do etanol e do biodiesel são significativamente diferentes que impactam e resultam em diferentes características de atenuação natural dos BTEX e na dinâmica de pluma.

Foi também pesquisado que quanto maior a quantidade de biodiesel presente na mistura com diesel maior é a taxa de degradação da mistura (ZHANG, et al. 1998; PASQUALINO et al., 2006; DeMELLO et al., 2007). Entretanto, segundo DeMello et al. (2007) para que haja um efeito significativo na biodegradação do combustível fóssil é necessário

que a porcentagem de biocombustível presente na mistura seja igual ou maior que 20%.

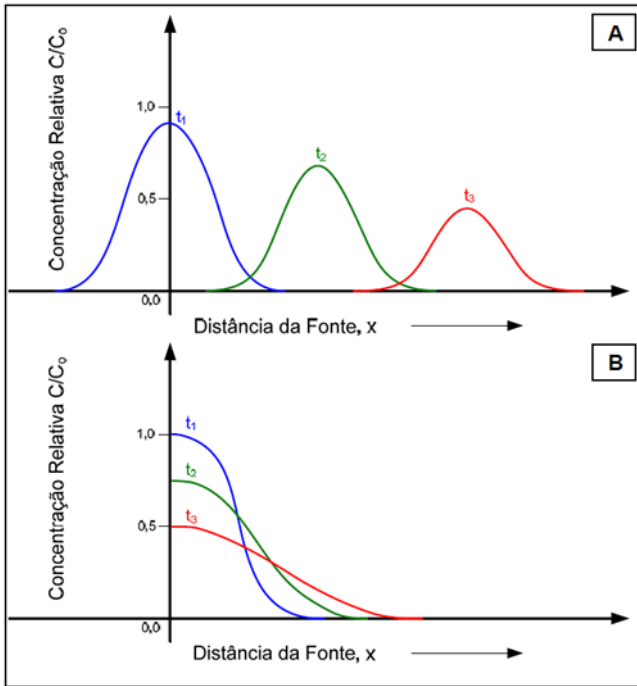


Figura 4 - Comportamentos dos diferentes biocombustíveis na água subterrânea, em relação ao tempo (t): A) Etanol (altamente solúvel) - fonte móvel de contaminação; B) Biodiesel (pouco solúvel) – fonte fixa de contaminação.

Fonte: Chiaranda, 2011.

3.4 Modelo matemático SCBR

A modelagem matemática fundamenta-se na representação matemática do que acontece na natureza baseado em um modelo conceitual, embasado no levantamento e interpretação de dados observados em campo tendo como propósito uma compreensão do sistema mais apurada, possibilitando prever situações que sejam prováveis de acontecer e/ou que já tenham acontecido, buscando sempre direcionar ações de decisão (IRITANI, 1998).

O modelo matemático para ambientes subterrâneos retrata o comportamento do procedimento físico real da água subterrânea segundo a solução das equações matemáticas que dirigem os processos integrantes. Os processos realizados no computador para a solução das equações, empregadas para construir o modelo matemático, compõem o programa de computador, aplicativo ou simulador matemático (BONGANHA et al., 2007).

A solução das equações que representam o fluxo e os processos de transporte e transformação pode ser realizada utilizando modelos analíticos e ou modelos numéricos. Para os modelos analíticos, as condições de fluxo ou transporte são simplificadas e as equações exibem solução exata. Recomenda-se a utilização de modelos deste tipo quando não é essencial um alto nível de exatidão para comparação de resultados e em avaliações iniciais. Já nos modelos numéricos é possível a resolução de equações mais complexas, que apresentam condições de fluxo e transporte mais específicas. Conclui-se, portanto, que o método numérico oferece maior autenticidade e versatilidade, permitindo a aplicação nos mais diversos cenários. A precisão do modelo depende, sobretudo dos dados de entrada e do método numérico utilizado na solução das equações (MANDLE, 2002).

Existe uma variedade de modelos matemáticos ofertados no mercado, contudo, os modelos apresentam limitações, e há fenômenos físicos de contaminação subterrânea que são de difícil reprodução. Um exemplo é o caso de derramamentos de gasolina brasileira contendo de 20 a 25% etanol. Conforme já mencionado, resultados de experimentos de campo (Chiaranda, 2011; Ramos, 2013) demonstram o efeito do biocombustível na degradação dos hidrocarbonetos de petróleo em derramamentos dessa mistura. Estes estudos motivaram o desenvolvimento de uma ferramenta computacional, modelo SCBR (Solução Corretiva Baseada no Risco), que simulasse o transporte e a transformação dos contaminantes em ambiente subterrâneo e que segue as especificidades desses cenários observados.

O modelo SCBR é um modelo matemático bidimensional de avaliação de risco para rotas solo, água superficial, água subterrânea e ar, desenvolvido para auxiliar na tomada de decisão e no gerenciamento ambiental de áreas impactadas ou com atividades com potencial poluidor. O SCBR está em acordo com as diretrizes da Resolução CONAMA nº 420/2009 (CONAMA, 2009) e Normas ABNT -

NBR 15515, NBR 16209 e NBR 16210 (ABNT, 2007; ABNT, 2013; ABNT, 2013b) para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas. O modelo é capaz de simular o fluxo da água subterrânea, o transporte de contaminantes na zona não saturada (volatilização e lixiviação de contaminantes) e na zona saturada (modelo numérico). Com o SCBR é possível definir limites de proteção de aquíferos, realizar a aplicação de técnicas de distribuição de pontos para amostragem na área investigada, calcular e efetuar o mapeamento do risco à saúde humana e das concentrações máximas aceitáveis para o risco (CMA), considerando diversas rotas de exposição. É possível ainda fazer a aplicação de diversas tecnologias de remediação (barreiras físicas e hidráulicas, bombeamento, atenuação natural e cubagem de solo), contemplando a heterogeneidade do aquífero e a geração de relatórios e animações, com os parâmetros do estudo (Petrobras et al.;2015a). Além disso, o SCBR apresenta um banco de dados que contém 1395 compostos químicos contendo informações físico-químicas e toxicológicas relevantes para as simulações.

3.4.1 Condições de Contorno e Recarga

Anderson et al. (2015) abordam as condições de contorno empregadas no modelo em duas categorias, as físicas e as hidráulicas. As físicas são referentes às características reais do domínio como corpos de água ou fronteiras com materiais impermeáveis por exemplo. Já as condições hidráulicas correspondem ao pré-estabelecimento de linhas de corrente ou linhas equipotenciais na região saturada. O SCBR utiliza as condições de primeiro ou segundo tipo, dependendo das informações inseridas inicialmente pelo usuário.

No modelo SCBR, para a resolução das equações nas condições de primeiro tipo (ou Dirichlet) o valor de carga hidráulica h é atribuído pelo modelo no contorno de cada volume de controle. Os cálculos são feitos de duas maneiras distintas. Primeiro, quando há informação de apenas 3 poços de análise com carga hidráulica conhecida, o SCBR efetua uma interpolação linear simples, utilizando o valor que passa no centro de cada volume de controle calculado a partir de um plano com os valores de carga hidráulica inseridos para os três pontos. A outra situação é quando se conhece 4 poços ou mais com valores para carga hidráulica, neste caso o SCBR calcula para cada volume de controle o

valor de carga hidráulica pelo método de interpolação conhecido como krigagem. Este método estima pesos para a interpolação (e/ou extrapolação) para o centro de cada célula, realizando o processo em todas as células do domínio e estendendo a uma célula para cada direção. Neste caso, este método considera a continuidade espacial. Os valores de carga hidráulica serão atribuídos a todos os volumes de controle incluindo a borda e imediatamente no exterior da borda (Petrobras et al.; 2015b).

Um valor que pode ser utilizado para calibrar o fluxo é a recarga, que representa a infiltração de água através da superfície superior da zona saturada do meio, representando o volume de água introduzido no freático por unidade de área do meio, por unidade de tempo. A recarga é apresentada na equação 17 como o termo infiltração (I). Dependendo do período de monitoramento dos piezômetros ela é utilizada como condição de contorno para calibração, por exemplo, em períodos chuvosos, a carga hidráulica medida já sofre influência da recarga, estando assim a recarga implícita nas medidas dos piezômetros.

3.4.2 Fluxo subterrâneo, transporte e transformação de contaminantes

Para a simulação do fluxo subterrâneo é necessário efetuar a delimitação da região do aquífero em questão, definido como domínio de simulação e também fazer restrições, conhecidas como condições de contorno, onde o usuário atribui valores iniciais no módulo Ambiente do SCBR.

Na simulação de contaminantes dissolvidos em água subterrânea para aquíferos não confinados, o SCBR, devido a sua não linearidade, utiliza o modelo baseado no fluxo bidimensional conforme as equações de Boussinesq (equação 17) e Darcy (equação 1) acrescidas das equações de transporte de soluto (Petrobras et al.; 2015b).

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(K_x h \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y h \frac{\partial h}{\partial y} \right) + (|q_z|_0 + I) + R = S_y \frac{\partial h}{\partial t} \quad \text{(Equação 17)}$$

Em que, K_x e K_y = componentes principais do tensor condutividade hidráulica, ao longo dos eixos de coordenadas x e y , respectivamente; $|q_z|_0$ = velocidade específica da água subterrânea, na

direção de z , que atravessa a base do aquífero, representando a drenança (ganho ou perda) de água através da interface com a camada confinante inferior; I = infiltração de água (*recarga*) através da superfície superior da zona saturada do meio, representando o volume de água introduzido no freático por unidade de área do meio, por unidade de tempo; S_y = coeficiente de armazenamento do meio não saturado; R = fonte ou sumidouro de água, representando o volume de água introduzido (ou retirado) por unidade de área do meio e por unidade de tempo (o valor de R é positivo, se for uma fonte, e negativo se for um sumidouro) (Petrobras et al.; 2015b).

No SCBR é assumido que os produtos derramados têm o comportamento influenciado pelos mecanismos de transporte e transformação dos contaminantes. Estes mecanismos, na qual se destacam a advecção, a dispersão, a sorção e a biodegradação são responsáveis pela variação da concentração dos contaminantes dissolvidos. O SCBR simula essas transformações baseado na equação 18 onde ρ é a densidade do aquífero; C é a concentração do contaminante; t é o tempo; R é o coeficiente de retardo; D_{ij} é o tensor de dispersão hidrodinâmica; λ é o coeficiente de biodegradação; V é a velocidade da água subterrânea; W é o fluxo volumétrico; n é a porosidade efetiva; x, y, z são os eixos coordenados.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho C) = \frac{1}{R} \left[\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho C V_i) - \lambda \rho C \right] + \frac{W \rho C}{n \Delta x \Delta y \Delta z} \text{(Equação 18)}$$

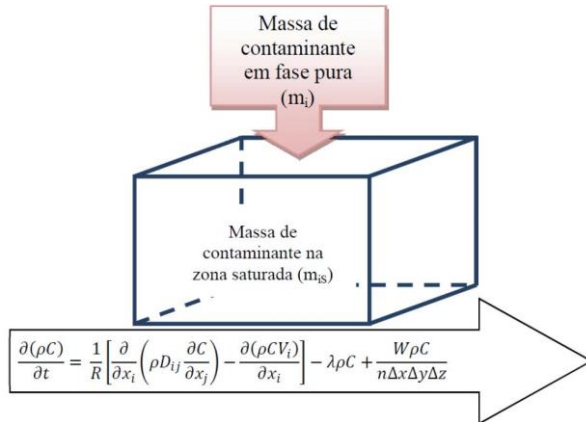


Figura 5 - Modelo de transferência de massa da fonte, fase pura, para a fase dissolvida.

Fonte: Muller, 2013.

3.4.3 Modelo de Fonte

Para a caracterização de um estudo de caso, é de extrema importância que a área da fonte seja determinada, assim como a região em que há produto em fase livre e residual, pois a geometria da fonte e o fluxo subterrâneo que dissolve a fase pura de um combustível influencia a longevidade de um composto (ITRC, 2011).

O modelo SCBR apresenta opção de realizar os cálculos de transferência e decaimento de massa na fonte por dois métodos. O método da concentração medida na fonte, e pela lei de Raoult.

- **Lei de Raoult**

Se a opção *concentração medida* não for selecionada, a concentração dos componentes é determinada pela lei de Raoult (equação 10), que varia ao longo do tempo, já que está ocorrendo a diminuição do volume do contaminante na fonte (através da fração molar) (Petrobras et al.; 2015b). Aplicando a lei de Raoult, em que a concentração de um composto orgânico na fase aquosa encontra-se em equilíbrio com uma mistura orgânica ideal e é proporcional à fração molar deste constituinte na fase orgânica, e a equação da *cosolvência* (equação 21), que é o incremento da solubilidade do composto devido

à presença do etanol na água, é possível estimar as concentrações de benzeno nas águas subterrâneas que estejam em equilíbrio com o combustível (MACKAY et al., 2006).

- **Concentração medida**

Se a opção de inserção de “concentração medida” na região da fonte é selecionada, a concentração é fixa nessa região durante todo o período de simulação até o esgotamento do produto na fonte (obedecendo ao balanço de massa). Durante a simulação, o SCBR verifica qual o volume do composto que se transferiu da fonte para a água subterrânea e subtrai do volume total derramado. A fração volumétrica de uma substância representa o volume desse componente no volume total do produto. No tempo 0 (zero), a fração é especificada no produto e depois, os volumes vão sendo atualizados individualmente. O modelo se baseia no volume total de combustível/contaminante derramado e o volume total do produto também é subtraído da quantidade do composto que foi para a água.

Na simulação de um único composto químico, o SCBR considera que a fração volumétrica é sempre 100% ao longo de todo o tempo. Na opção “concentração medida” o cenário simulado no modelo transfere apenas o composto para a água subterrânea, na quantidade suficiente para que se atinja a solubilidade máxima na zona de mistura abaixo da fonte.

Na opção “concentração medida”, o modelo SCBR não examina se a concentração na fase dissolvida inserida inicialmente pelo usuário excede a solubilidade efetiva do composto inserido, sendo esta a concentração de equilíbrio de fase dissolvida assumida como constante até o esgotamento na fonte. O cálculo de tempo de esgotamento do composto a partir da opção “concentração medida” é calculado no SCBR pelo balanço de massa abaixo:

$$\Delta M = (C_{medida} - C_{atual})Ah \quad \text{(Equação 19)}$$

Onde M é a massa, C são as concentrações medida (a ser atingida) e a concentração atual abaixo da fonte (obtida apenas pelo transporte do passo de tempo anterior), A é a área, e h é a altura da zona de mistura.

No cálculo da fração molar da substância química presente no produto (biocombustível), o valor da fração volumétrica do componente no produto, no tempo zero, é aquela encontrada inicialmente na constituição do combustível. O modelo verifica qual o volume do composto que se transferiu para a água subterrânea e subtrai do valor inicial derramado (Petrobras et al.; 2015b).

$$(X_i = f_v \cdot \frac{PM_{\text{combustível}}}{PM_{\text{composto}}} \cdot \frac{M_{\text{composto}}}{M_{\text{combustível}}}) \quad \text{(Equação 20)}$$

3.4.4 Efeito cossolvência, substrato preferencial e concentração de inibição

Conforme citado no item 3.3.4 na presença de biocombustíveis, os compostos BTEX podem ter a sua biodegradação retardada devido à presença de compostos preferencialmente degradados e também sofrer a influência de aumento da solubilidade devido ao *efeito cossolvência* (equação 21).

$$C_{ic} = C_{raoult} 10^{B \cdot f_{\text{vetanol}}} \quad \text{(Equação 21)}$$

$$B = 0,761 \log K_{ow} - 0,83$$

Onde, B é a medida da capacidade relativa do cossolvente em solubilizar os compostos orgânicos hidrofóbicos (energia de cossolvência); C_{ic} é a concentração máxima do benzeno no volume de controle considerando a cossolvência; f_{vetanol} é a fração volumétrica do etanol na fase aquosa, essa concentração é calculada pela fórmula de Zoby (2006):

$$f_{\text{vetanol}} = \frac{C_{\text{ETOH}}}{M_{\text{etanol}}} \quad \text{(Equação 22)}$$

Em que C_{ETOH} é a concentração de etanol em água e M_{etanol} é a massa total da substância.

No modelo SCBR já existe a possibilidade de simulação dos efeitos da presença de biocombustíveis em derramamentos contendo misturas de gasolina com etanol onde se verifica o efeito da cossolvência e da biodegradação preferencial do biocombustível. Em

sua base de dados mestre, o modelo oferece a opção de seleção do efeito cossolvência juntamente com a propriedade de atuar como substrato preferencialmente biodegradado, dentre as características necessárias na adição de uma substância química desejada para os subsequentes processos de simulação. Segundo o Manual de Referências Técnicas do SCBR (Petrobras et al.; 2015b), para derramamentos de gasolina brasileira, por exemplo, onde há presença de etanol, o cálculo de decaimento de benzeno na fonte se dá conforme apresentado a seguir, onde é calculada a fração molar do benzeno na gasolina através da fórmula abaixo:

$$x_i = \frac{n_i}{n_p} \quad \text{(Equação 23)}$$

Onde x_i é a fração molar do benzeno no composto, n_i é o número de mols do benzeno e n_p é o número de mols do composto/gasolina. O número de mols do benzeno e também da gasolina é calculado pela fórmula:

$$n = \frac{V \cdot D}{M} \quad \text{(Equação 24)}$$

Onde n é o número de mols, V é volume, D é densidade e M é massa molar das substancias analisadas.

Para o cálculo da solubilidade em água, inicialmente utiliza-se a lei de Raoult (Equação 10) onde se obtém C_{raoult} , que é a concentração máxima do benzeno no volume de controle, multiplicando S_i (solubilidade do benzeno em água) e x_i (fração do benzeno na fonte de gasolina).

$$C_{raoult} = S_i \cdot x_i \quad \text{(Equação 25)}$$

Se houver etanol no volume de controle o cálculo é realizado utilizando o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) para a determinação da concentração do contaminante considerando o *efeito cossolvência*, que é calculada pela Equação 21 (Corseuil et al., 2004):

Em seguida a concentração máxima no volume de controle que é limitada pela massa disponível na fonte é calculada pela fórmula:

$$C_{imax} = \frac{m_{itotal}}{V_p} \quad \text{(Equação 26)}$$

$$m_{itotal} = V_{itotal} \cdot D_i \quad \text{(Equação 27)}$$

$$V_{itotal} = V_i \cdot V_{iu} \quad \text{(Equação 28)}$$

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

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

$$C_i = \min ((C_{raoult} \text{ ou } C_{ic}), C_{imax}) \quad \text{(Equação 29)}$$

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

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

No SCBR, o efeito cossolvência só está implementado no modelo de fonte com a Lei de Raoult, e não no modelo de fonte concentração medida, pois a implementação do efeito cossolvência implica no aumento da concentração de solubilidade efetiva do composto, e no modelo de fonte concentração medida, o valor da concentração é fixado pelo usuário e não varia ao longo do tempo até o volume derramado não ser mais suficiente para permitir que a concentração escolhida seja mantida no volume de controle.

No modelo, é necessário que a opção *Cossolvência/Substrato Preferencial* tenha sido assinalada na inserção do composto no modelo (Figura 6) para que a função de concentração de inibição seja ativada durante a simulação de compostos químicos (Figura 7).

Substância Química

Classe: Orgânico

Nome: Acetate ion

Massa específica: 1,0446 g/cm3

Peso Molecular: 59,045 g/mol

Solubilidade em H2O: 808916,5 mg/L

Octn./H2O (log(Kow)): -0,157 -

Part.Solo/Carb. (Koc): 2,4 L/kg

Coef. Ef. Lei de Henry (H): 6,00849e-06 mg/L / mg/L

Coef. Difusão na Água: 1,3352e-05 -

Coef. Difusão no Ar: 0,117 -

C sat.vap: 22230,99187 mg/m3

Vapour Pressure: 6,88 mm Hg

PConst: 0 cm/h

Fat. Bio. Raiz: 0 -

Fat. Bio. Folha: 0 -

Meia Vida: 0,35 ano

Dissolução instantânea
 Cossolubilidade
 Substrato preferencial

OK Cancelar

Figura 6 - Inserção de substância química no SCBR

Componentes para Simular

Acenaphthene

Acetate ion

Anthracene

Benz(a)anthracene

Benzene

Biodegradação:

Meia-Vida: 0,35 anos

Coef. Decaimento: 2 1/ano

Valor de Retardo: 1,0557 -

Conc. de Inibição: 1 mg/L

Pergunte novamente da próxima vez.

OK Cancelar

Figura 7 - Inserção da concentração de inibição no SCBR

3.4.5 Cinética de biodegradação

No modelo SCBR está implementado somente a cinética de biodegradação de primeira ordem. O coeficiente de decaimento de primeira ordem (λ [ano⁻¹]) é o coeficiente que representa o decaimento dos compostos dissolvidos na água subterrânea pelos processos que reduzem a massa dos contaminantes. O principal mecanismo de redução de massa é a biodegradação dos contaminantes.

O tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) representa o tempo necessário para que a concentração de um contaminante seja reduzida à metade da concentração inicial pelos processos e transformação. Em um modelo de decaimento de primeira ordem o tempo $t_{1/2}$ pode ser calculado em função do coeficiente de biodegradação conforme demonstrado na equação abaixo.

$$t_{1/2} = \ln 2 / \lambda \quad \text{(Equação 30)}$$

Várias referências dispõem valores de meia vida e coeficiente de decaimento para os mais diversos compostos, uma dessas fontes, por exemplo, é HOWARD (1991).

A maioria dos modelos de transporte de contaminantes na zona saturada é baseada em balanços de massa que incorporam processos tais como os já explanados no item 3.3: advecção, dispersão, sorção e biodegradação como uma função do tempo e/ou do espaço, que pode ser representado pela equação (DOMENICO e SCHWARTZ, 1998):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{R} \left[D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} - \lambda C \right] \quad \text{(Equação 31)}$$

Onde C é a concentração do contaminante dissolvido; t é o tempo; D_x é a dispersão hidrodinâmica; v_x é a velocidade da água subterrânea; x é a distância ao longo do caminho de fluxo; λ é o coeficiente de biodegradação e R é o fator de retardo. É possível observar na Figura 8 os efeitos dos mecanismos de transporte sobre a concentração dos compostos na configuração da pluma de contaminação.

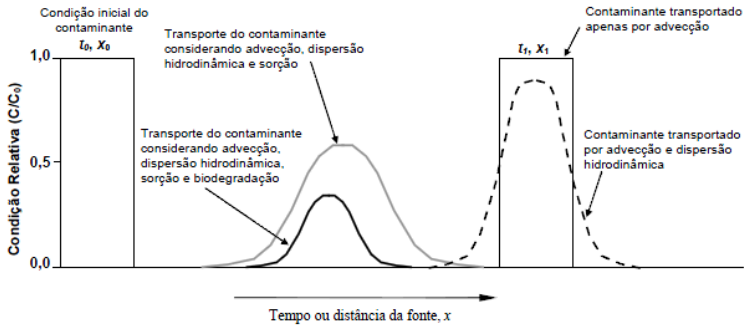


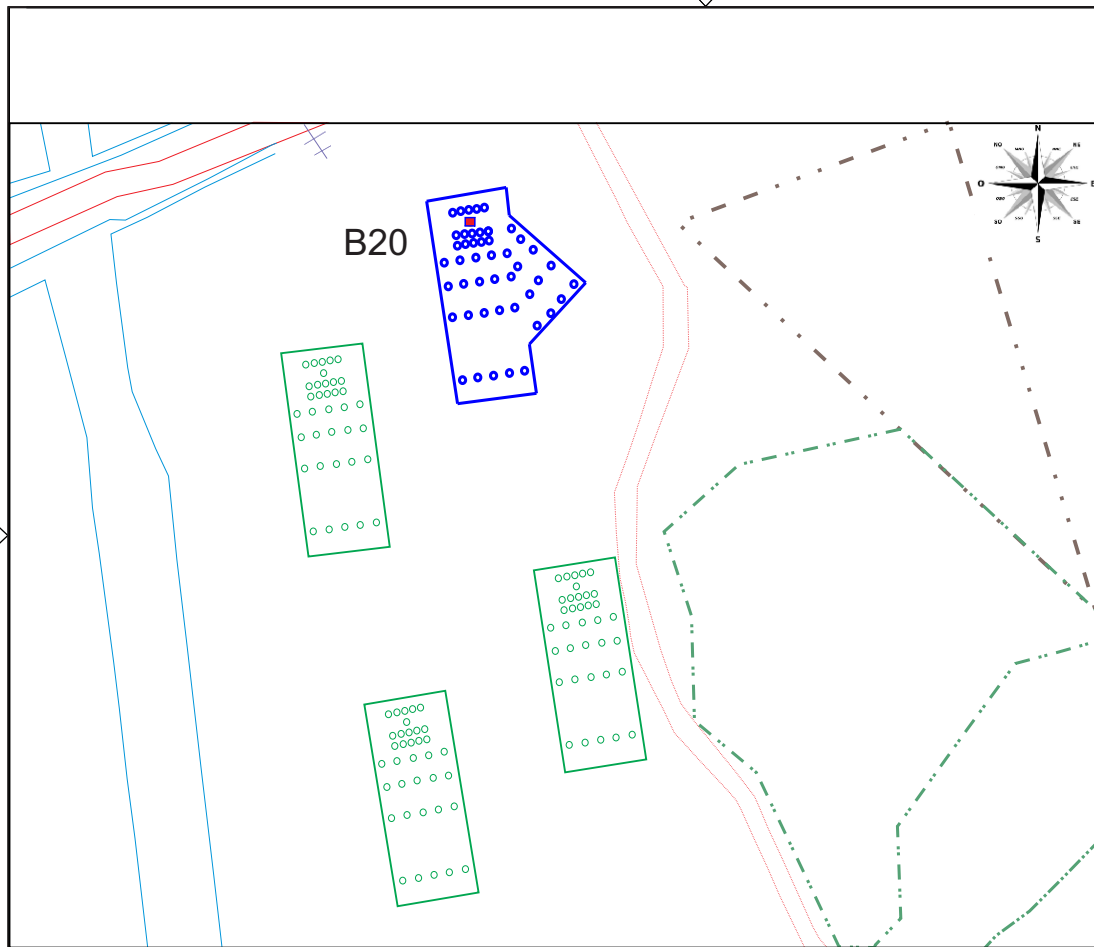
Figura 8- Influência dos processos de transporte (advecção e dispersão hidrodinâmica com sorção e biodegradação) sobre a concentração de um contaminante em um sistema de fluxo unidimensional.

Fonte: Schneider, 2000.

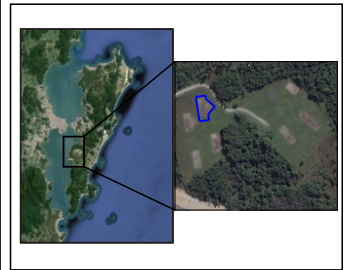
4 METODOLOGIA

4.1 Área de estudo

O presente trabalho é baseado em um estudo de campo realizado Fazenda Experimental da Ressacada, que é uma estação experimental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), localizada ao sudoeste da ilha de Santa Catarina (Latitude: 27°41,036'S, Longitude: 48°32,741'O), na cidade de Florianópolis (SC). No referido estudo de campo houve a liberação controlada de 100 L de biodiesel (B20), que continha 80% em volume de óleo diesel e 20% de biodiesel de soja (B20). Os compostos deste experimento foram monitorados durante 29 meses a partir de junho de 2008. Detalhes sobre o experimento podem ser encontrados em Chiaranda (2011).



MAPA ÍNDICE



LEGENDA

- Delimitação da Área de Atenuação Natural Monitorada para combustível B20
- Fonte

ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

MODELAGEM MATEMÁTICA APLICADA A DERRAMAMENTOS DA MISTURA DE BIODIESEL E DIESEL EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

ÁREA: ÁREA DE ATENUAÇÃO NATURAL MONITORADA MISTURA B20 - DIESEL E BIODIESEL

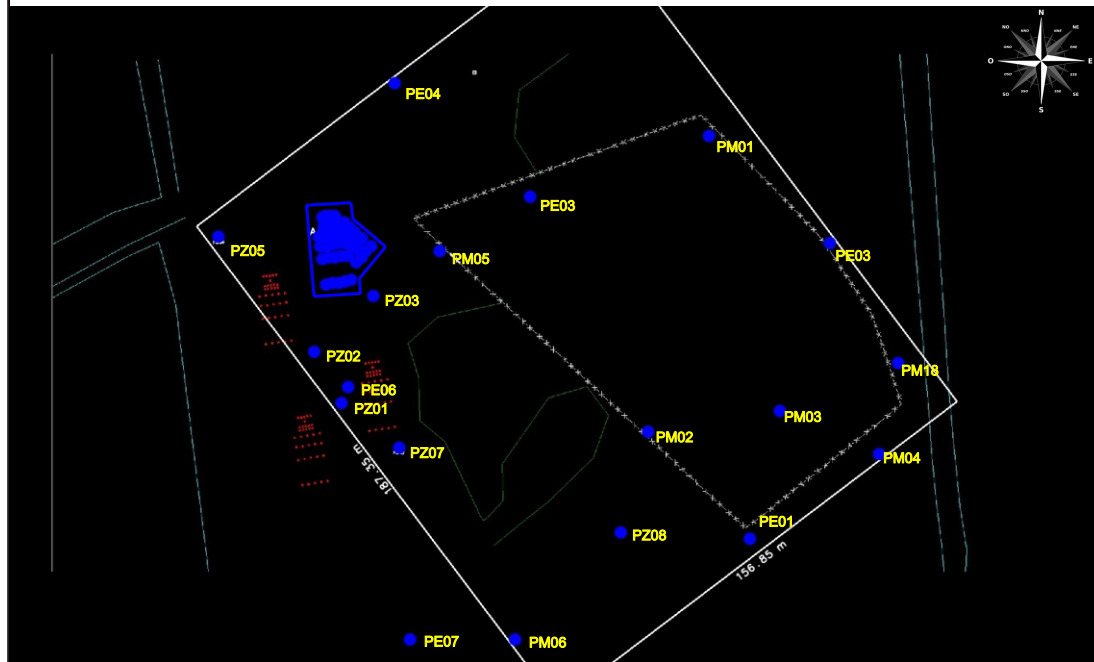
TÍTULO: LOCALIZAÇÃO DO EXPERIMENTO DA ATENUAÇÃO NATURAL MONITORADA DO B20

DATA	jun/2017	FORMATO	A5
------	----------	---------	----

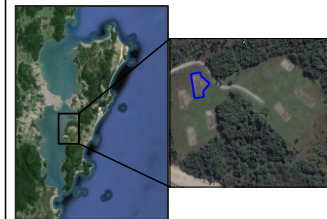
FIGURA 9

Juntamente com a liberação controlada dos contaminantes por Chiaranda (2011), foi previamente efetuada a caracterização hidrogeológica da área de estudo para se conhecer o fluxo, a velocidade da água subterrânea, a pluviometria (principal responsável pela recarga do aquífero), as características físicas do solo, e em consequência ao conhecimento desses dados pode-se determinar a tendência de migração das plumas de contaminação no lençol freático. Estes dados são importantes para a redução de incertezas nas simulações de fluxo subterrâneo e transporte de contaminantes.

O georreferenciamento da imagem espacial da área experimental do B20 foi realizado para auxiliar na elaboração do cenário de simulação e na análise dos resultados. A imagem utilizada foi obtida a partir do croqui da Fazenda da Ressacada. Os pontos de referência utilizados para o georreferenciamento da imagem no modelo SCBR foram os piezômetros PZ05 e PZ07 (Figura 10). Após esse processo, foi efetuado o procedimento para delimitação das *condições de contorno*. Dessa forma, foi ajustado o domínio de simulação de maneira que a borda estivesse o mais próximo possível dos PMs considerados na simulação, com objetivo de reduzir os erros causados pelas áreas sem informação quanto à carga hidráulica para uma simulação mais precisa, uma vez que o SCBR atribui, pelo método de interpolação “krigagem”, os valores de carga hidráulica em cada volume de controle, na borda do domínio de simulação e no volume de controle imediatamente externo à borda.



MAPA ÍNDICE



LEGENDA

- Delimitação da Área de Atenuação Natural Monitorada para combustível B20
- Poço de Monitoramento

ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

MODELAGEM MATEMÁTICA APLICADA A DERRAMAMENTOS DA MISTURA DE BIODIESEL E DIESEL EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

ÁREA: ÁREA DE ATENUAÇÃO NATURAL MONITORADA MISTURA B20 - DIESEL E BIODIESEL

TÍTULO: IMAGEM DE LOCALIZAÇÃO DA ÁREA EXPERIMENTAL B20 INSERIDA NO SCBR PARA GEORREFERENCIAMENTO

DATA: jun/2017	FORMATO: A5
----------------	-------------

FIGURA 10

4.2 Características hidrogeológicas da área

O modelo conceitual para simulação do fluxo subterrâneo para a área B20 foi elaborado com base nas informações, perfis de sondagem e poços de monitoramento provenientes de estudos de campo medidos por Chiaranda (2011) e pelo grupo de pesquisas estudos e medições que estão sendo realizados atualmente na área pelo grupo de pesquisa REMA. A definição das condições de contorno foi realizada considerando que o aquífero da área é livre e heterogêneo com regime de escoamento livre (estado estacionário).

Conforme informações dos piezômetros inseridos na área experimental da fazenda da Ressacada, o nível do lençol da região varia entre profundidades de 1,5m a 2,5m, por esse motivo escolheu-se a camada referente a esse intervalo como referência dos valores hidrogeológicos, representando a região onde haverá o contato com os contaminantes na simulação. Os dados inseridos de carga hidráulica foram baseados nas análises do grupo de pesquisa e para a condutividade hidráulica optou-se por utilizar os valores apresentados na análise realizada por Lage (2005). Os valores inseridos no modelo de carga hidráulica e condutividade hidráulica nos referidos poços de monitoramento e piezômetros estão apresentados no Apêndice A.

Segundo Chiaranda (2011), a velocidade intersticial da água subterrânea estimada a partir de dados de condutividade hidráulica da área medidos por Lage (2005) foi de $6,5\text{m}\cdot\text{ano}^{-1}$, no sentido noroeste-sudeste conforme é possível observar na Figura 11.

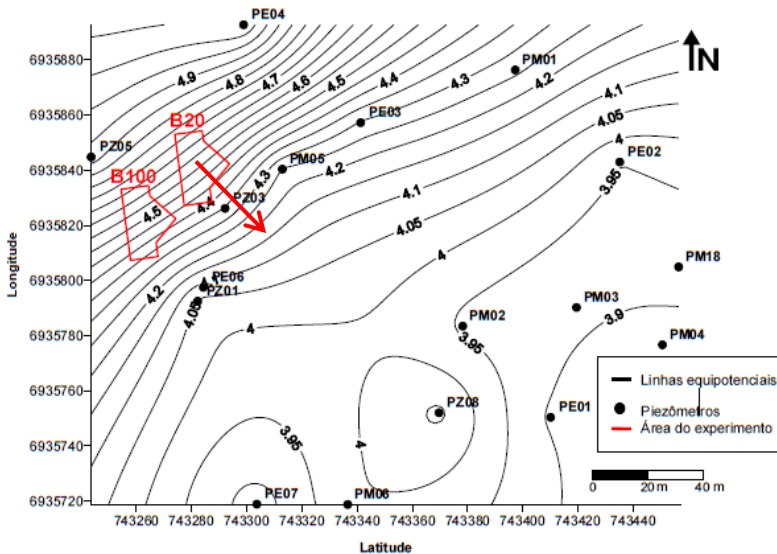


Figura 11 - Mapa potenciométrico, com a indicação da direção preferencial do fluxo e a localização dos experimentos na área.

Fonte: Chiaranda, 2011.

No presente trabalho foi estimada a velocidade média do fluxo subterrâneo a partir do traçador brometo ($6,11 \text{ m.ano}^{-1}$), conforme será apresentado no item 4.3, utilizando os PMs que apresentaram concentração de brometo maior que 1 mg.L^{-1} , baseado na planilha de dados fornecida pelo Laboratório REMA referente ao experimento de derramamento controlado de 100 litros da mistura B20, utilizados na tese de Chiaranda (2011). Chiaranda (2011) também analisou as características físicas do solo da área. Para isso, foram realizadas, em seu estudo, duas sondagens, uma próxima a região da fonte, e outra a aproximadamente 11,5 metros de distância, próxima ao poço de monitoramento 28, por onde se esperava que a pluma de contaminação se estendesse (Figura 12). Os resultados encontrados revelam que a área há o predomínio de solo arenoso, com a prevalência de areia fina clara e areia fina marrom clara, conforme apresentado na Figura 13.

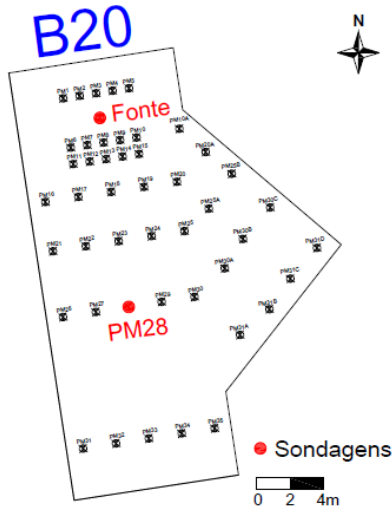


Figura 12 - Detalhe dos poços utilizados para análises de estratigrafia do solo.
 Fonte: Chiaranda, 2011.

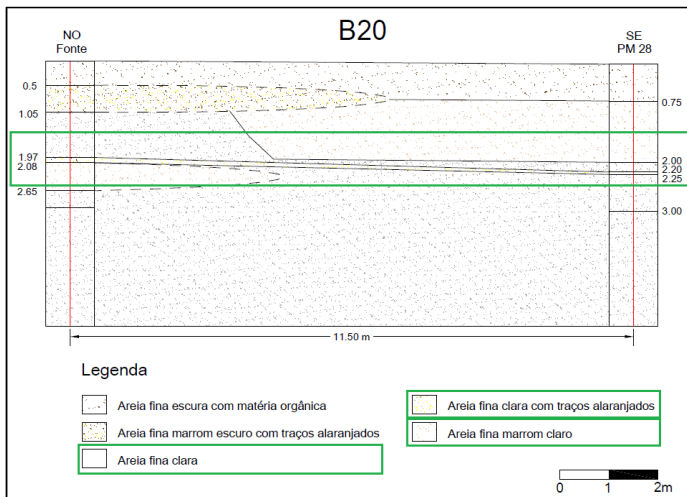


Figura 13 - Perfil estratigráfico da área do B20.
 Fonte: Adaptado de Chiaranda, 2011.

Tabela 8 - Análises granulométricas realizadas nas diferentes camadas de solo encontradas na área experimental do B20.

Camada	Quantidade de grãos, em %			
	Argila	Silte	Areia fina	Areia média
Areia fina, marrom escuro c/ traços ala.	6,53	4,28	74,10	16,10
Areia fina clara	4,86	3,64	82,70	8,80
Areia fina, marom claro	3,38	1,03	85,90	9,69

Fonte: Chiaranda, 2011.

Foi analisada a camada de solo referente aos níveis de profundidade investigados definidos (entre 1,5m e 2,5m), que são destacados em verde na Figura 13, onde é possível perceber a predominância de solos de areia fina clara, areia fina com traços alaranjados e fina marrom claro, dados esses confirmados pela Tabela 8, onde observa-se a predominância de quantidade em grãos em porcentagem de areia fina clara. A partir dessa análise foram observados os valores de porosidade efetiva para os solos encontrados nessa camada, destacados em verde na Tabela 9. Os valores para os solos analisados variam de 18,27% a 19,82%, valores estes que estão de acordo com a característica apresentada por solos arenosos que abrange valores de 18% a 20% (RAMOS, 2013). Analisando as camadas constituintes do perfil estratigráfico apresentado na região B20 (Figura 13), foi realizada uma média aritmética para os valores de porosidade efetiva média da camada de solo escolhida para fins de simulação. Resultando, assim, em um valor de 19,045% que será incluído como dado de entrada no modelo. De forma que o modelo SCBR é bidimensional, não é possível inserir diferentes características para um mesmo PM de acordo com o nível.

Tabela 9 - Análise da porosidade efetiva.

Camada	Porosidade Efetiva Média (%)
Areia fina, marrom claro	18,27
Areia fina, marrom escuro, c/ traços alaranj.	18,55
Areia fina, clara	19,82

Fonte: Chiaranda, 2011.

Para a customização da área experimental no modelo algumas considerações apresentadas a seguir foram realizadas. A condutividade hidráulica (K) geral da área experimental do B20, inserida no módulo Ambiente, foi determinada por meio do método slug-test Bouwer & Rice variado o nível da carga nos poços (BEDIENT et al., 1994). Em um estudo realizado por Lage (2005), foram utilizados os valores que apresentaram o cenário mais condizente com a realidade de campo. Os valores de condutividade hidráulica foram inseridos para os piezômetros que apresentaram essa informação, e para os demais, foi realizada uma média geométrica das condutividades encontradas por Lage (2005) para sua inserção na opção ambiente do SCBR.

No modelo SCBR a recarga é considerada constante durante todo o período de simulação. Como esse parâmetro não pode ser medido em campo, ela foi estimada a partir da precipitação e do tipo de solo da área, contudo essa aferição apresenta dificuldades, pois se baseiam em referências para solos americanos (CONNOR et al., 1997).

Para o cenário de fluxo não foi considerada a recarga pelos motivos abordados no item 3.4.1. Adicionalmente, vale a pena ressaltar que a área do experimento foi recoberta com solo nativo, respeitando ao máximo a formação de camadas natural do terreno, e adicionalmente foi coberta com lona plástica especial de 200 micra de espessura e pedriscos de 5 mm de diâmetro. Esse revestimento teve a finalidade de minimizar a volatilização dos produtos, e a influência direta da infiltração da água da chuva, simulando assim o que acontece quando ocorre vazamento de um tanque subterrâneo nos postos de abastecimento, podendo ser desconsiderada para essa simulação.

A fração de carbono orgânico (CO) na área experimental do B20 foi adotada de acordo com os dados fornecidos por Chiaranda (2011) referentes à área de estudo, tendo sido utilizada a média aritmética dos valores observados nas camadas de areia fina clara; e a fina marrom clara, observados e destacados na cor verde na Tabela 10. O resultado obtido foi de 0,26% para o carbono orgânico.

Para a dispersividade longitudinal foi considerado o valor padrão do modelo, sendo ele equivalente a 0,1 (m); já para a densidade do solo optou-se pelo valor de 1700 kg.m^{-3} que representa areia siltosa, apresentando característica mais próxima das camadas de solo de areia fina encontradas na área.

Tabela 10 - Resultado da determinação de matéria orgânica e macronutrientes no solo.

Camada	C.O. (%)
Areia fina, clara	0,29
Areia fina, escura, c/ mat.org.	1,39
Areia fina, escura, c/ traços alar.	0,58
Areia fina, marrom claro	0,23

Fonte: Chiaranda, 2011.

Os dados que foram utilizados como dados de entrada do modelo matemático SCBR para caracterizar o solo da área do experimento são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Dados de entrada hidrogeológicos utilizados no modelo SCBR.

Caracterização hidrogeológica	
Propriedades Gerais do Aquífero	
Porosidade Efetiva (-)	0,19045
Condutividade Hidráulica (cm.s⁻¹)	5,90E-04
Recarga (mm.ano⁻¹)	0
Cota Base do Aquífero (m)	0
Dispersividade	
Dispersividade longitudinal (m)	0,1
Sorção	
Densidade do solo (kg.m⁻³)	1700
Carbono Orgânico (%)	0,26

4.3 Simulação do fluxo subterrâneo no SCBR

O SCBR modela o fluxo subterrâneo conforme as equações apresentadas no item 3.4, considerando as heterogeneidades do solo para simular o fluxo subterrâneo, gerando assim os mapas potenciométricos e de velocidades para a data de monitoramento escolhida. Além das velocidades, é possível visualizar as direções dos vetores de fluxo proporcionais à magnitude da velocidade.

Os poços de monitoramento foram locados na região de interesse para a inserção de dados como carga hidráulica e condutividade hidráulica com o objetivo de calibrar o modelo.

O refinamento de malha utilizado foi de 200 volumes de controle na direção $x(i)$ e 240 volumes de controle na direção $y(j)$, inseridos na configuração do simulador. A caracterização do domínio de simulação definido é apresentada na tabela 12.

Tabela 12 - Coordenadas da área de simulação e configuração da malha do modelo SCBR

Origem do domínio de simulação		Largura	Altura	Rotação
X (m)	Y (m)	(m)	(m)	(°)
743300,37	6935654,12	156,84	187,34	37

4.3.1 Utilização do traçador para avaliação da velocidade de fluxo

No experimento de campo, previamente à liberação do produto, foi derramado um traçador com propriedades conservativas para o monitoramento do fluxo da água subterrânea. O traçador utilizado foi o Brometo de Potássio (KBr). Foram dissolvidos 2 Kg do agente traçador em 10L de água e em seguida esse volume foi devolvido ao seu respectivo poço. A fim de avaliar a velocidade do fluxo subterrâneo a ser obtida com o modelo SCBR, foi calculada a velocidade do transporte do traçador brometo, que é recalcitrante para comparação. Para essa representação, os poços de monitoramento da área do B20 foram inseridos no AutoCAD a partir das coordenadas geográficas, e em

seguida, foram encontradas a distâncias dos poços à fonte de contaminação.

Segundo os dados de campo fornecidos pelo laboratório REMA, adotou-se neste trabalho os PMs que apresentaram concentrações superiores a 1mg.L^{-1} para o brometo na profundidade de 2,0 metros, que representa o nível do poço analisado mais próximo à variação do lençol e, conseqüentemente, à pluma de contaminação. Foram analisados os poços que apresentaram concentração maior que 1 mg e localizados mais afastados da fonte (PM09, PM10, PM18, PM 19 e PM20). Em função da distância da fonte, na direção preferencial do fluxo subterrâneo, foi calculado um valor médio para a velocidade do traçado. A velocidade da água subterrânea foi obtida pela equação 31.

$$v_x = v_c R \quad \text{(Equação 31)}$$

4.4 Simulação do transporte e transformação do biodiesel no B20

4.4.1 Caracterização do biodiesel

O produto que é estudado no presente trabalho é o combustível B20, nome que é atribuído para mistura que é constituído por 20% em volume de biodiesel e 80% em volume de diesel fóssil.

O modelo SCBR permite a criação de novos produtos para simulação. O composto acetato foi escolhido como subproduto metabólico para representar a degradação dos ácidos graxos constituintes do biodiesel a ser simulado. Com isso, esta etapa constituiu da pesquisa dos compostos constituintes do biodiesel, e das características químicas do composto acetato para que seja possível realizar a inserção e simulação do biodiesel.

Conforme descrito no item 3.3.4, as longas cadeias dos ácidos graxos que compõem o biodiesel são biodegradadas anaerobicamente, em ambiente subterrâneo, produzindo o subproduto acetato. Por isso, a inserção do biocombustível no modelo foi realizada a partir do volume representativo do subproduto oriundo da biodegradação dos 20 litros de biodiesel que integram a mistura do combustível B20. Para tal, foram pesquisadas as propriedades físico-químicas deste

subproduto. Após a obtenção dos dados foi necessário realizar o cálculo do volume de acetato produzido a partir da quantidade de biocombustível que foi liberado na fonte.

O derramamento foi simulado apenas na fase dissolvida, desconsiderando a fase gasosa. A simulação realizada no modelo considerou o caso mais conservador, em que a fonte se localiza diretamente na interface da zona saturada do solo, em contato direto com o nível do lençol freático, migrando mais facilmente para a água subterrânea. Este cenário é conservador, pois abrange casos em que não se tenha detectado um vazamento e que ainda haja fase livre, que pode ser considerado como fonte, e que ainda não tenha sido bombeada.

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

4.4.2 Configuração de fonte

Após a obtenção das características do acetato constituinte do B20 na simulação proposta, foi realizada a adição do substrato do biodiesel e suas propriedades no modelo SCBR. No momento de inserção da substância foi selecionada a opção considerando o acetato como um substrato preferencial.

Conforme a tese de Chiaranda (2011) inseriu-se a fonte como sendo na zona saturada do solo e no local indicado no mapa de localização dos Poços da área do B20 pelo “Poço de Monitoramento Fonte” (PF) contendo 1m de largura por 1m de comprimento e 1,5 m de altura (zona de mistura). E, após esta etapa, foram inseridas as coordenadas dos vértices no SCBR para maior precisão da localização.

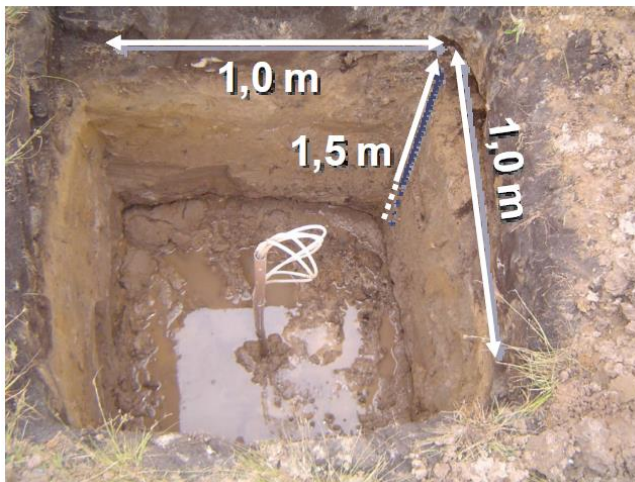


Figura 14 – Liberação do produto em campo e dimensões.
Fonte: Chiaranda, 2011.

4.4.3 Cenários simulados

Para simulação do biodiesel, representado neste trabalho pelo subproduto metabólico acetato, foi necessário a adaptação de parâmetros que influenciam o transporte e transformação dos compostos. O acetato foi inserido no modelo com suas propriedades físico-químicas e foram criados cenários variando a concentração medida e a meia-vida do composto. Dessa maneira, foi efetuada a análise e comparação dos resultados obtidos com a simulação e os dados de campo (item 4.5), objetivando a simulação de um cenário representante daquele observado em campo.

Após a inserção do volume de acetato quantificado a partir da degradação do biodiesel presente na mistura, foi definida a concentração medida na fonte para o acetato. Para tal, foi necessário verificar as máximas concentrações de acetato encontradas em campo para a região imediatamente ao redor da fonte e comparar com os resultados obtidos a partir da simulação com os valores inseridos em *concentração medida*. Os valores foram variados de 1 mg.L^{-1} até 10 mg.L^{-1} para o subproduto metabólico do biodiesel. Após a definição da concentração medida, foram testadas variações no tempo de meia-vida do acetato, visando a adequação do comportamento do decaimento da

substância na pluma com o campo. A escolha e adequação desse valor nesta etapa corresponde ao resultado obtido em campo para o subproduto metabólico acetato referente à transformação dos ácidos graxos. Os testes das variações de valores iniciaram com o valor de tempo de meia-vida (0,0126 ano) equivalente ao íon acetato encontrado na base de dados da USEPA (*United States Environmental Protection Agency*), até o momento em que a pluma simulada atingisse a amplitude de localização de pluma desejada nos referidos tempos, adequando-se assim ao campo.

Para a simulação do acetato os passos temporais escolhidos foram aqueles que possibilitaram a comparação com as informações de campo com as quais foram ajustadas, sendo estes os tempos de 1, 12, 20, 64 e 74 meses após o derramamento.

4.5 Avaliação da aplicabilidade do modelo SCBR para simulação do biodiesel presente no B20

Para avaliar a aplicabilidade do modelo SCBR na simulação do biodiesel foi realizada a comparação entre o comprimento de pluma de acetato medido em campo (Chiaranda, 2011) e do cenário simulado no SCBR (item 4.4.3).

O comprimento de pluma medido em campo se dá em função da localização dos poços de monitoramento, que estão em uma distância fixa da fonte, e possibilitam a medição das concentrações e consequentemente um entendimento do avanço da pluma na área de estudo. Por isso, o alcance da pluma é estimado em função das linhas de poços do estudo de campo. Por exemplo, se a pluma real estiver a aproximadamente 14 metros da fonte, pelos dados medidos em campo não seria possível localizá-la com exatidão, somente seria possível saber que ela alcançou o PM localizado a 12 m e não apresenta concentração no PM localizado a 15 m, então se deduz que a extremidade (a jusante da fonte) da pluma está localizada entre estes dois PMs. Portanto, será utilizado o conceito de amplitude de localização (KERN, 2016), onde é considerada a distância entre fonte e os poços de monitoramento para a comparação entre os comprimentos de pluma de acetato encontradas no experimento de campo e as simuladas. Se as plumas (medidas e simuladas) se encontram na mesma amplitude, consideramos verdadeira (V) a

coincidência das plumas, não havendo diferença entre o comprimento de pluma simulada e medida. Se esta coincidência não ocorrer, ou seja, a pluma simulada se encontra em uma faixa de amplitude diferente da medida, então se considera que as amplitudes não coincidem ocasionando assim em um erro, e atribuindo-se a característica de 'falso' (F). Quando a pluma simulada for superior à pluma medida em campo, é atribuído um sinal positivo (+) para o erro, se a simulada for inferior à medida, então o sinal será negativo (-). A estimativa do erro é obtida a partir dos limites das amplitudes, subtraindo-se o limite superior da amplitude medida da simulada (KERN, 2016).

Sendo assim, para a comparação dos cenários medidos e simulados a área do B20 foi dividida em faixas longitudinais no sentido do fluxo subterrâneo, conforme apresentado na Tabela 13 e conforme pode ser observado na Figura 15.

Tabela 13 - Localização dos poços de monitoramento e das faixas de amplitude na área B20.

Número	Amplitude de localização (m)
1	0 - 2,5
2	2,5 - 6,25
3	6,25 - 8,25
4	8,25 - 11,25
5	11,25 - 15
6	Maior que 15

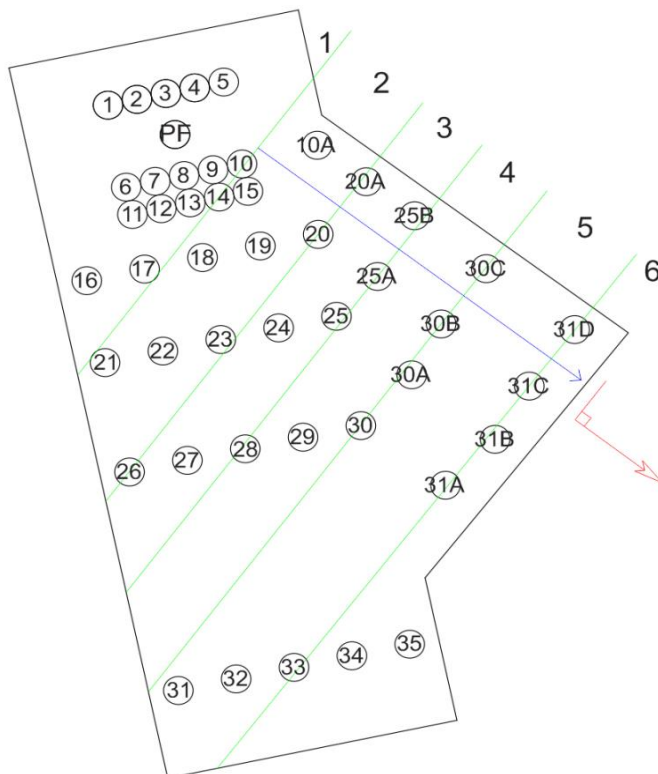


Figura 15 - Distribuição e localização dos poços de monitoramento em faixas longitudinais de amplitude no sentido do fluxo.

Para a comparação dos comprimentos de pluma, os passos temporais escolhidos foram selecionados dentre os tempos em que foram realizadas coletas e análises na área do B20, iniciando no tempo em que houve liberação do combustível no mês de junho de 2008 até sua última coleta em agosto de 2014. Na avaliação do comprimento de pluma do acetato, os passos temporais utilizados foram selecionados a partir das coletas realizadas em campo, e, dentre elas selecionou-se as coletas onde houve amostras em que o valor medido foi maior que o valor de corte adotado (Tabela 14). Os passos temporais escolhidos foram os mesmo do experimento de campo (1, 12, 20, 64 e 74 meses).

O valor de corte ($0,1 \text{ mg.L}^{-1}$) para as plumas simuladas foram os mesmos valores limites de detecção para o acetato baseado em Corseuil et al. (2011a).

Tabela 14 - Metodologia aplicada para análises de campo e laboratorial.

Análise de laboratório	Método	Limite de detecção
Acetato	ICS 1000 detector de condutividade	0,1 mg/L

Fonte: CORSEUIL et al. 2011a.

Para a calibração do transporte do composto químico em questão foram utilizadas as concentrações máximas na fonte (representando a *concentração medida* no modelo), e comprimento da pluma de contaminação a partir da fonte, para que assim os valores simulados possam estar em conformidade com o comportamento do derramamento em campo. A calibração do modelo SCBR para o acetato foi realizada por meio das concentrações medidas em campo desta substância, por tentativa e erro. Foi necessário o ajuste para os valores de dispersão, coeficiente de degradação na fonte a partir da curva que melhor ajuste a simulação com os valores observados em campo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Simulação e calibração de carga hidráulica

A simulação do fluxo de água subterrânea foi realizada a partir dos dados de entrada para a caracterização hidrogeológica apresentada na Tabela 11. A data do monitoramento utilizada no modelo foi 09 de junho de 2008 que é a mesma daquela em que foi realizado o derramamento controlado de 100 litros de B20 para o estudo de Chiaranda (2011). A partir da análise residual (Tabela 15) pôde ser observado que o valor do quociente entre o desvio padrão e amplitude é inferior a 15% assegurando, portanto, o recomendado por Anderson e Woessner (1992) para considerar o modelo como calibrado. Os valores também condizem com as normas ASTM D5490/2008 e ASTM D5981/2008 (ASTM, 2008a; ASTM 2008b) que reforça o parâmetro de que o modelo estará calibrado se a média residual e a soma dos quadrados dos resíduos devem tender a zero. A Tabela 15 apresenta o resumo da análise residual dos valores de carga hidráulica simulados no modelo.

Tabela 15 - Análise residual quantitativa dos valores de carga hidráulica medida e simulados.

Data do monitoramento	09/06/2008
Amplitude	1,28E+00
Média Residual	4,18E-02
Desvio Padrão	7,36E-02
Média Residual Absoluta	5,25E-02
Soma dos Quadrados dos Resíduos	1,09E-01
Resíduo Mínimo	-2,04E-04
Resíduo Máximo	2,26E-01
Quociente (Desvio Padrão/Amplitude)	5,77%
Quociente (Média Residual Absoluta/Amplitude)	4,12%

Nome	Carga Hidráulica Simulada	Carga Hidráulica Medida	Resíduo
PM 04	1.40179612503	1.402	-0.000203874969264
PE 04	2.23818814812	2.237	0.0011881481221
PZ 08	1.56832193653	1.566	0.00232193652744
PM 06	1.52667570326	1.524	0.00267570325508
PM 18	1.41726109836	1.412	0.00526109836138
PM 01	1.77419295673	1.781	-0.00680704327189
PE 02	1.53292793215	1.523	0.00992793215116
PZ 07	1.63612466502	1.647	-0.0108753349762
PE 01	1.43888359706	1.415	0.023883597058
PM 02	1.57710367629	1.531	0.046103676289
PZ 05	2.61022726407	2.678	-0.0677727359297
PZ 01	1.66197598121	1.584	0.0779759812146
PE 06	1.72903100002	1.639	0.0900310000212
PE 03	1.91316727596	1.784	0.129167275961
PZ 03	2.00108837143	1.861	0.140088371428
PM 05	1.98220824819	1.756	0.226208248192

Figura 16- Dados de análise residual do simulador para valores simulados e medidos.

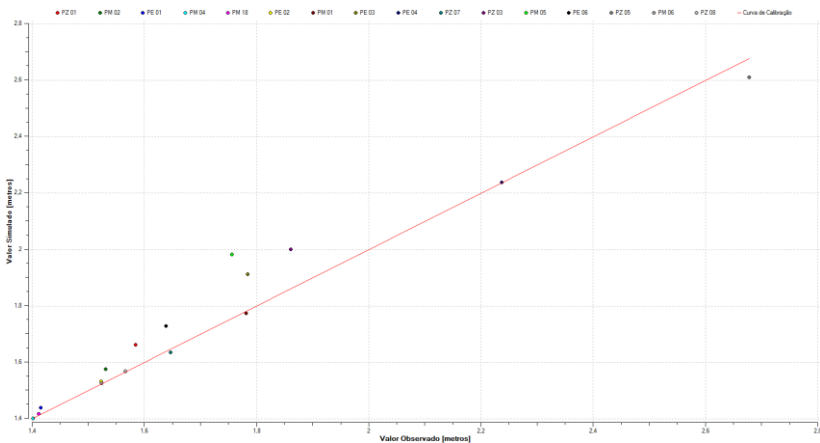


Figura 17 – Representação gráfica da calibração dos valores de carga hidráulica dos poços de monitoramento.

Após calibrar o fluxo no modelo é possível determinar o comportamento do fluxo subterrâneo na área, considerando as características heterogêneas do aquífero.

O modelo apresenta também os resultados da velocidade espacializados (Apêndice E). Para efeito de comparação, a velocidade média da água subterrânea da área foi calculada com base nos dados obtidos com o traçador brometo. Conforme descrito no item 4.3, foi calculada a velocidade média do traçador resultando em $4,6 \text{ m.ano}^{-1}$. Contudo, para calcular a velocidade média da água subterrânea deve-se desconsiderar o retardo da substância, obtendo assim o valor real da velocidade do fluxo. A equação do retardo já citada no item 3.3.3 é representada pela equação 15 e o K_d que é estimado pela equação 16.

Conforme literatura, o valor de K_{oc} para o Brometo de Potássio é de $14,3 \text{ L.Kg}^{-1}$ ou $0,0143 \text{ m}^3.\text{Kg}^{-1}$. Segundo dados previamente definidos, temos: que a densidade do solo é de 1700 Kg/m^3 , a porosidade efetiva é igual a $0,19045$ e a fração de carbono orgânico, encontrada a partir do valor de porcentagem de carbono orgânico no solo vale $0,0026$. Calcula-se:

$$R = 1 + \frac{1700 (0,0143 \times 0,0026)}{0,19045}$$

$$R = 1 + 0,3319$$

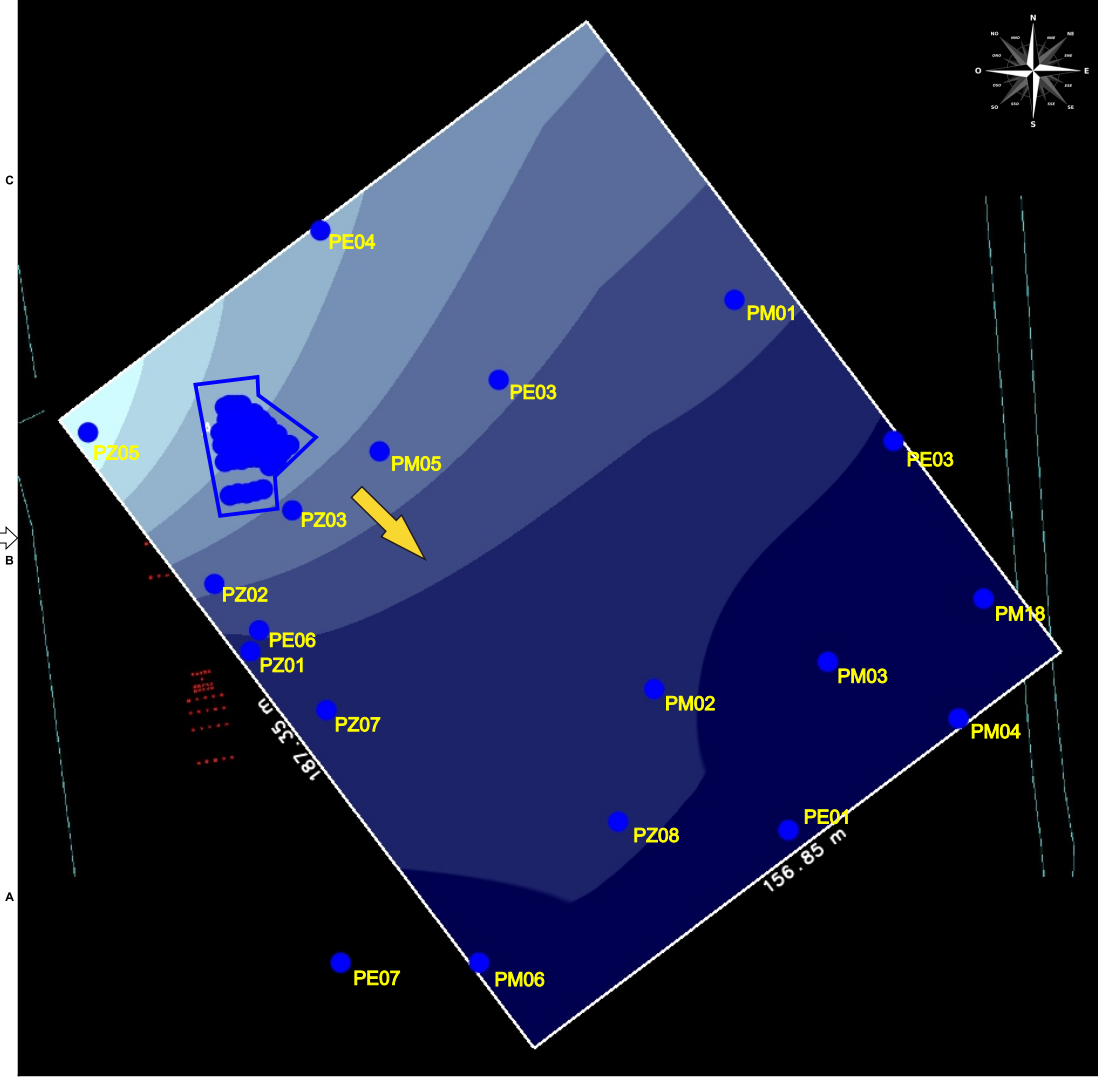
$$R = 1,3319$$

Com o valor do retardo para o brometo e a velocidade do traçador encontrada anteriormente (v_c) de $4,6 \text{ m.ano}^{-1}$ é possível estimar a velocidade da água subterrânea (v_x), resultando no valor de aproximadamente $6,12 \text{ m.ano}^{-1}$. Essa informação foi utilizada como parâmetro de calibração do fluxo subterrâneo no local do experimento e comparação com os dados simulados.

Depois de simulado o fluxo de água subterrânea no modelo SCBR, foram examinadas as magnitudes das velocidades para cada poço de monitoramento da área do B20 e verificou-se que na área simulada a velocidade ficava em torno de 6 m.ano^{-1} , seguindo o sentido preferencial noroeste-sudeste. O Apêndice E apresenta as velocidades simuladas pelo SCBR para os poços de monitoramento avaliados. Os valores de magnitude e sentido obtidos estão de acordo com aqueles calculados com o auxílio do traçador Brometo e também com aqueles

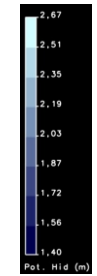
citados por Chiaranda (2011) que estimou a velocidade da área entre $6,0 \text{ m.ano}^{-1}$ e $6,5 \text{ m.ano}^{-1}$.

A fim de que se tenha um maior entendimento e análise do comportamento do fluxo subterrâneo na região de estudo foram gerados o mapa potenciométrico e o mapa dos vetores das velocidades, apresentados nas Figuras 19 e 20, respectivamente. É possível observar que a condutividade hidráulica simulada na área do B20 é de $3,7 \times 10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$ que condiz com a característica de areias finas encontrada na região.



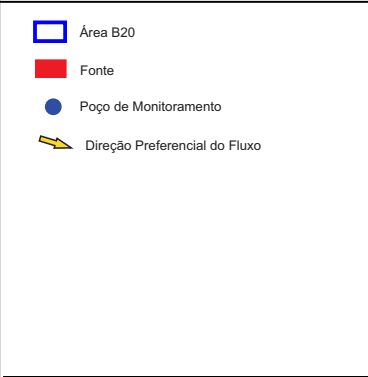
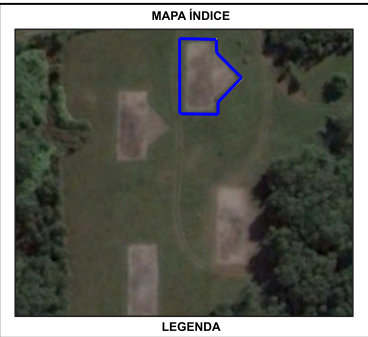
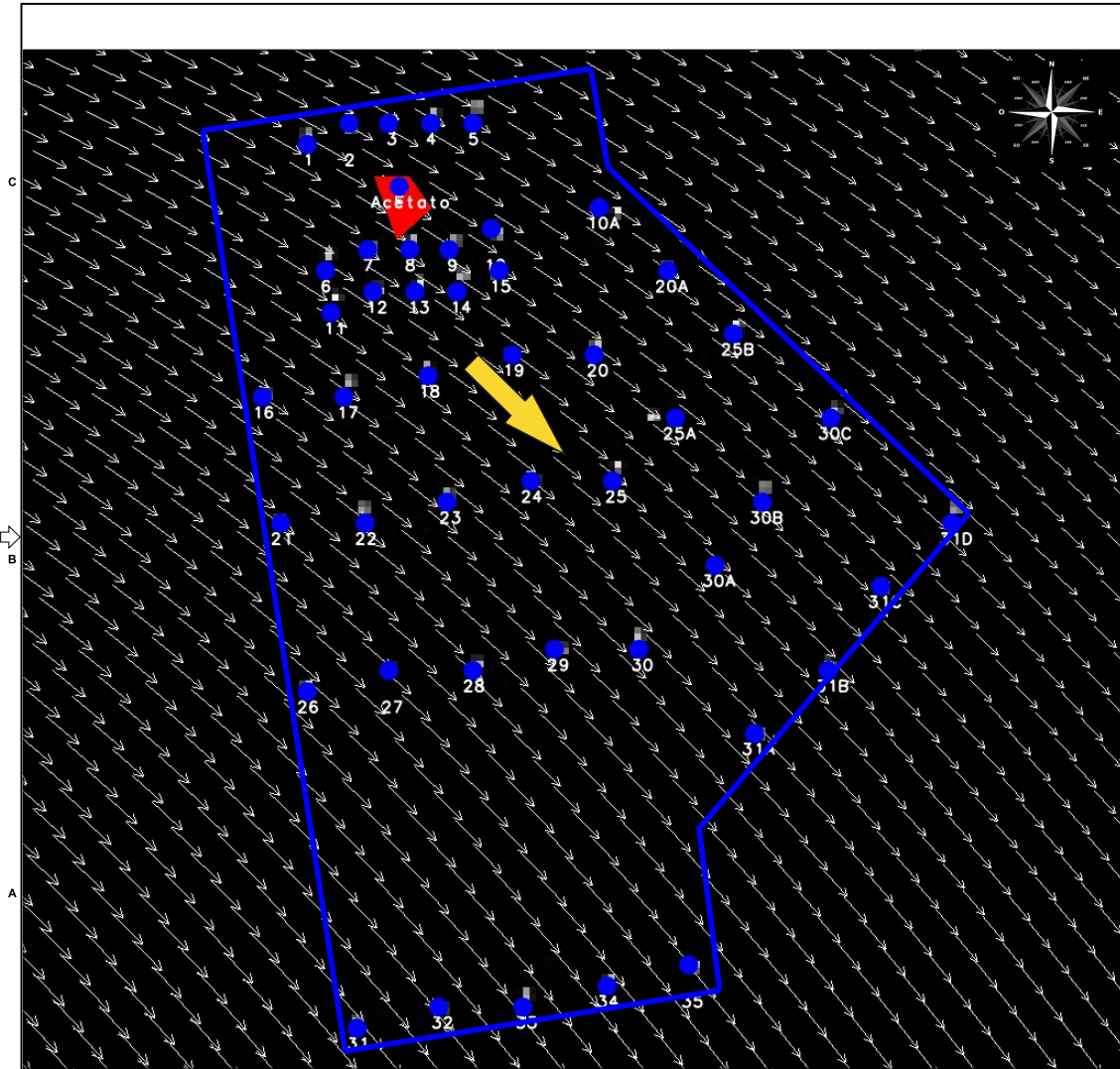
LEGENDA

- Área B20
- Poço de Monitoramento



Direção Preferencial do Fluxo

ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL	
MODELAGEM MATEMÁTICA APLICADA A DERRAMAMENTOS DA MISTURA DE BIODIESEL E DIESEL EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS	
ÁREA:	ÁREA DE ATENUAÇÃO NATURAL MONITORADA MISTURA B20 - DIESEL E BIODIESEL
TÍTULO:	MAPA POTENCIOMÉTRICO E DE DIREÇÃO PREFERENCIAL DE FLUXO OBTIDO COM O SCBR
DATA:	jun/2017
FORMATO:	A5
FIGURA 18	



ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

MODELAGEM MATEMÁTICA APLICADA A DERRAMAMENTOS DA MISTURA DE BIODIESEL E DIESEL EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

ÁREA: ÁREA DE ATENUAÇÃO NATURAL MONITORADA MISTURA B20 - DIESEL E BIODIESEL

TÍTULO: MAPA DE VETORES DE FLUXO SUBTERRÂNEO E FLUXO PREFERENCIAL OBTIDO COM O SCBR

DATA	jun/2017	FORMATO	A5
------	----------	---------	----

FIGURA 19

5.2 Simulação do transporte e transformação do Biocombustível

5.2.1 Configuração do biocombustível para simulação no SCBR

O objetivo da simulação do derramamento do composto contendo biodiesel é verificar se o resultado simulado se aproxima dos dados medidos em derramamentos experimentais controlados na Fazenda da Ressacada.

O biocombustível B20 é constituído de 20% de biodiesel de soja e 80% de diesel comercial. Para que seja possível simular a contaminação com a mistura B20 foi necessária a inserção dos componentes do biocombustível, conforme item 4.4.1. Para efeitos de simulação foi considerada a inserção do subproduto metabólico do biodiesel, acetato, como seu representante na mistura. Foram efetuados os cálculos para que se encontrasse o valor total de subproduto produzido pelo biodiesel presente no derramamento.

Os cálculos realizados consideraram a porcentagem em volume de cada um dos ácidos graxos principais constituintes do biodiesel, e a partir disso calculou-se o volume em litros e em cm^3 de cada um nos 20 litros no composto. Utilizando a densidade de cada componente e o volume respectivo, foi possível descobrir a massa em gramas, e que em seguida, foi dividida pela massa molecular de cada substancia para que o número de mols pudesse ser determinado. A partir das reações de β -oxidação dos AGCL foi estimado o número de mols de acetato produzido. Conhecendo o número de mols total produzidos por essas substâncias calculou-se a massa e o volume de acetato total gerado.

O cálculo de transformação do volume de subproduto produzido pelos 20 litros de biodiesel contido em 100 litros de combustível B20 resultou em 30,19 litros de acetato gerados a partir do volume liberado do biocombustível de soja. Os cálculos são apresentados detalhadamente no Apêndice C.

Além do volume de acetato correspondente à transformação dos ácidos graxos, foi necessário estabelecer as características físico-químicas do acetato para inserção no modelo. Os dados de entrada são apresentados na Tabela 16. Pelo fato do acetato ser preferencialmente

degradado em relação aos hidrocarbonetos monoaromáticos do diesel em ambiente subterrâneo, considerou-se que o acetato possui a característica de ser substrato preferencial no momento da caracterização.

Tabela 16 - Características físico-químicas do acetato utilizadas na simulação.

Composto: Acetate ion	Valor	Unidade
Massa específica (densidade)	1,0446	g/cm ³
Peso molecular	59,045	g/mol
Solubilidade em água	808916,5	mg/L
Octn./H2O	-0,157	log(Kow)
Part.solo/carb (Koc)	2,4	L/kg
Coef.Ef. Lei de Henry	6,00848E-06	mg/L / mg/L
Coef. Difusão na água	1,3352 E-05	cm ² /s
Coef. Difusão no ar	1,17 E-01	cm ² /s
C sat. Vap	22230,99187	mg/m ³
Pvap	6,88	mmHg
Pconst	-	
Fat. Bio. Raiz	-	
Fat. Bio. Folha	-	
Meia Vida	0,012575342	ano

✓ Dissolução Instantânea/ Cossolvência/ Substrato Preferencial

Os dados de caracterização da área medidos em campo foram inseridos no SCBR para calibração do fluxo subterrâneo. Em seguida a simulação da pluma de acetato foi comparada com os seus dados medidos em campo, verificando a capacidade de reprodução do transporte do contaminante e da semelhança com a realidade na simulação indireta do biodiesel, de maneira que o SCBR ofereça resultados mais próximos dos de campo para enfim adequar e inserir as informações faltantes.

Conforme o item 4.4.2, para a caracterização do cenário determinou-se a área da fonte com as dimensões correspondentes. Em campo, foi feita a liberação da mistura de biodiesel e diesel em uma cava de formato regular e dimensões conhecidas em termos de largura

e profundidade, na região caracterizada como fonte de contaminação, que apresenta 1,0 m largura x 1,0 m comprimento x 1,5 m de profundidade (profundidade em que foi encontrado o nível de água na região da fonte). Na Tabela 17 são apresentados os vértices atribuídos à fonte inserida nos cenários de simulação de acetato no SCBR.

Tabela 17 – Coordenadas dos vértices da fonte de contaminação.

Vértices
(743229,886475; 6935805,22752); (743229,073375; 6935804,64432); (743228,490675; 6935805,45652); (743229,303775; 6935806,03972)

A partir daí, é realizado então a simulação da pluma, onde o SCBR oferece a opção de simulação a partir do modelo da Lei de Raoult ou pela concentração medida na região da fonte. No modelo por concentração medida, o usuário atribui um valor fixo para a concentração aquosa na região do aquífero em contato com a fonte.

5.2.2 Simulação do transporte e transformação do acetato

Representado pelo acetato, nesta etapa foi configurado o biodiesel para calibração do modelo da simulação do avanço de pluma do acetato. Foi considerado um derramamento contendo 30,19 L do íon acetato calculados a partir dos 20 litros de biodiesel da mistura B20. Alterou-se o valor da concentração medida na fonte entre 1 mg.L^{-1} e 10 mg.L^{-1} para verificação de similaridade de comprimento com a pluma medida em campo.

O valor escolhido foi escolhido foi de 10 mg.L^{-1} , devido ao valor observado a partir da simulação no SCBR com um inspetor de ponto na região da fonte, $8,86 \text{ mg.L}^{-1}$, valor este muito próximo a máxima concentração medida de acetato na região da fonte apresentados. A tabela 30 mostra os poços que estão localizados imediatamente ao redor do PMF e suas máximas concentrações medidas.

Tabela 30- Máximas concentrações de acetato encontradas na região da fonte nos experimentos de campo.

Máximas concentrações na região da fonte		
Coleta	Poço	Acetato (mg.L^{-1})

3	PM09	8,65
4	PM09	8,96
8	PM05	8,76

Fonte: Chiaranda, 2011.

Após a definição do valor da concentração medida para o acetato, foram testadas variações na meia-vida da substância para adequação do comprimento de pluma com os dados reais de campo, que representam a biodegradação dos ácidos graxos presentes no biodiesel a acetato.

Iniciaram-se os testes com o valor de tempo de meia-vida equivalente ao íon acetato encontrado na base de dados da USEPA (0,0126 ano), porém observou-se que a pluma de acetato não se afastava na região da fonte, pois era biodegradado rapidamente devido ao reduzido valor de meia vida. Logo, foram realizados consecutivos testes em que o tempo de meia-vida do acetato foi sendo elevado, até o momento em que as plumas simuladas e medidas atingiram a mesma amplitude de localização nos referidos tempos adequando-se ao campo. Assim, foi definido, portanto, seu valor como sendo o tempo de meia vida igual a 0,35 ano ($\lambda=2 \text{ ano}^{-1}$).

Como está sendo realizada uma estimativa para representar o volume de acetato gerado na quebra do biodiesel contido na mistura B20 ao longo do tempo e este processo não ocorre instantaneamente, não se pode considerar que todo o volume de acetato incluído na modelagem tenha o valor de meia-vida do composto citado em literatura. Como o subproduto (acetato) do biocombustível não é totalmente produzido imediatamente no ponto inicial de simulação é necessário que seja estipulado um valor de tempo de meia-vida que expresse o processo de avanço da pluma em campo e também que represente o tempo que esse volume inserido inicialmente comece a degradar. Em vista disso, foi necessário adequar esta variável, com o intuito de que se obtenha um resultado representativo do processo de transformação de um composto (ácidos graxos do biodiesel) a outro (acetato). Os dados inseridos no cenário apresentado são apresentados na tabela 18.

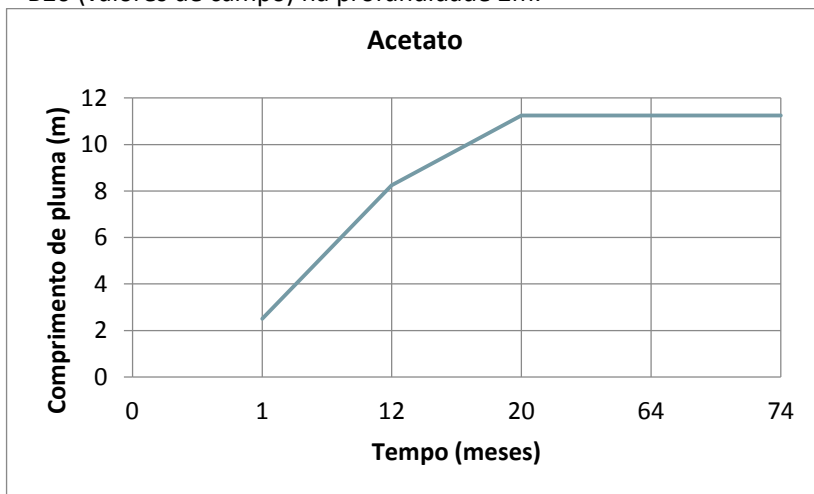
Tabela 18 - Caracterização do cenário de simulação para o acetato no SCBR.

Substância Simulada	Área (m²)	Zona de mistura (m)	Volume do Produto (L)
Acetato íon	1,00	1,5	30,19
Concentração medida (mg/l)			10
Tempo de meia-vida (ano)			0,35

O valor para o retardo do acetato foi quantificado pelo modelo segundo a equação 15, onde a fração de carbono orgânico no solo (f_{oc}) é igual a 0,0026, a densidade do solo (ρ_b) de 1700 kg/m³, e a porosidade efetiva do aquífero (η_e) de 0,19045, e o coeficiente de partição do composto na fração orgânica do solo (K_{oc}) de 0,0143 m³/kg, obtendo-se o valor de 1,056.

A partir das concentrações de acetato acima de 0,1 mg.L⁻¹ medidas em campo ao longo de todo o monitoramento (nível 2,0 m), foi possível observar pela linha central da pluma deste composto o seu alcance, como mostra o Gráfico 1. Os passos temporais utilizados na simulação do acetato foram selecionados a partir das coletas realizadas em campo (1, 12, 20, 64 e 74 meses).

Gráfico 1- Avanço da pluma de acetato na área experimental B20 (valores de campo) na profundidade 2m.

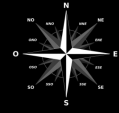
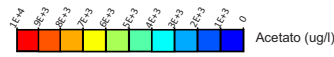
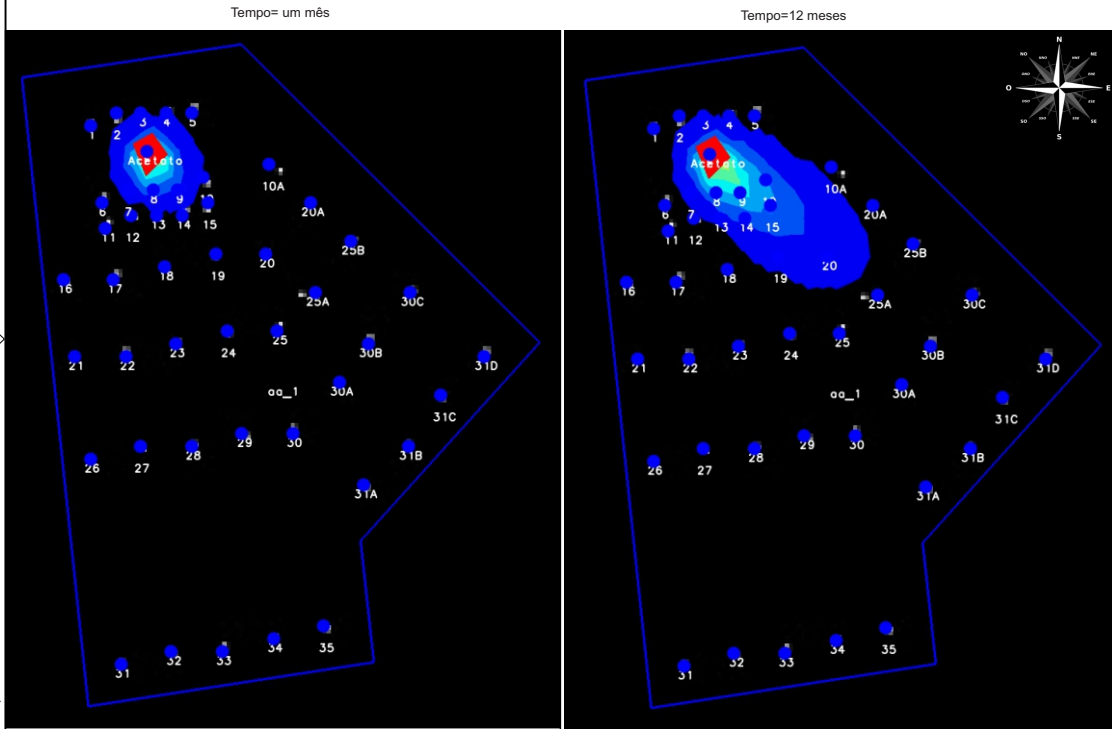


As figuras 20a, 20b e 20c ilustram a simulação da pluma de acetato nos passos temporais (1, 12, 20, 64 e 74 meses) correspondentes às coletas com concentrações acima do valor de corte adotado.

C

B

A



MAPA ÍNDICE



LEGENDA

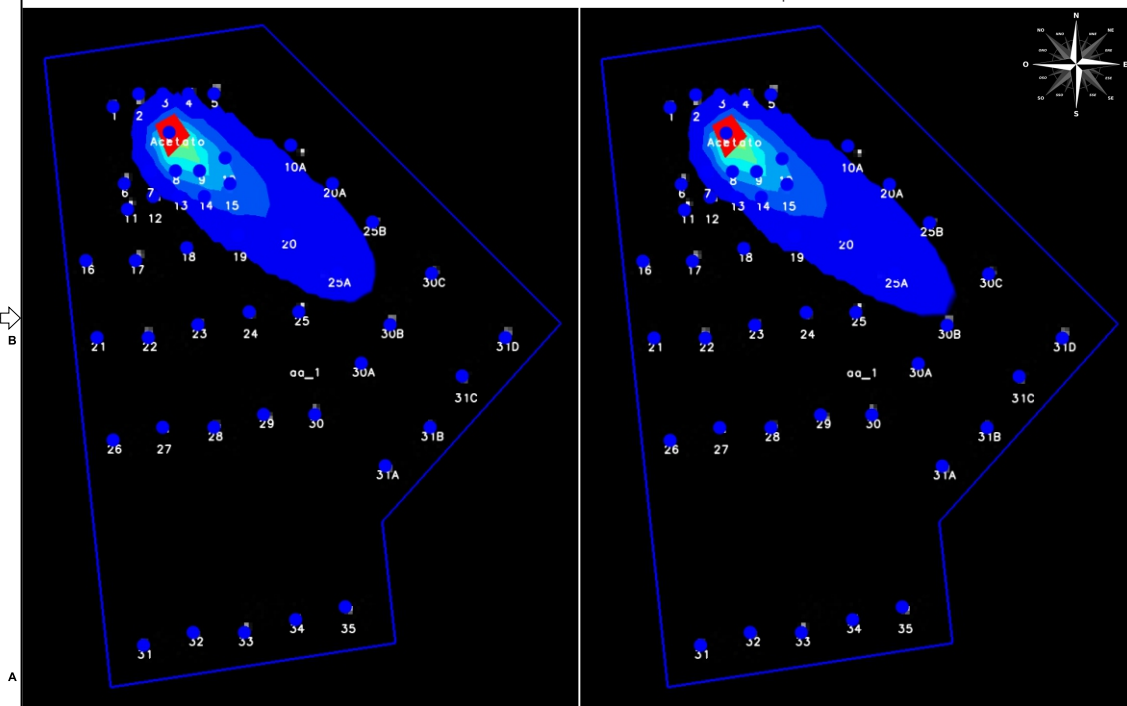
- Área B20
- Fonte
- Poço de Monitoramento

ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL	
MODELAGEM MATEMÁTICA APLICADA A DERRAMAMENTOS DA MISTURA DE BIODIESEL E DIESEL EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS	
ÁREA	ÁREA DE ATENUAÇÃO NATURAL MONITORADA MISTURA B20 - DIESEL E BIODIESEL
TÍTULO	MAPA DO AVANÇO DA PLUMA DE ACETATO PARA A SIMULAÇÃO DE UM DERRAMAMENTO DE 30,19 LITROS OBTIDO COM O SCBR PARA OS TEMPOS DE 1 E 12 MESES
DATA	jun/2017
FOLHANO	A5
FIGURA 20a	

C

Tempo= 20 meses

Tempo=64 meses



MAPA ÍNDICE



LEGENDA

- Área B20
- Fonte
- Poço de Monitoramento

B

A

ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

MODELAGEM MATEMÁTICA APLICADA A DERRAMAMENTOS DA MISTURA DE BIODIESEL E DIESEL EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

ÁREA

ÁREA DE ATENUAÇÃO NATURAL MONITORADA MISTURA B20 - DIESEL E BIODIESEL

TÍTULO

MAPA DO AVANÇO DA PLUMA DE ACETATO PARA A SIMULAÇÃO DE UM DERRAMAMENTO DE 30,19 LITROS OBTIDO COM O SCBR PARA OS TEMPOS DE 20 E 64 MESES

DATA

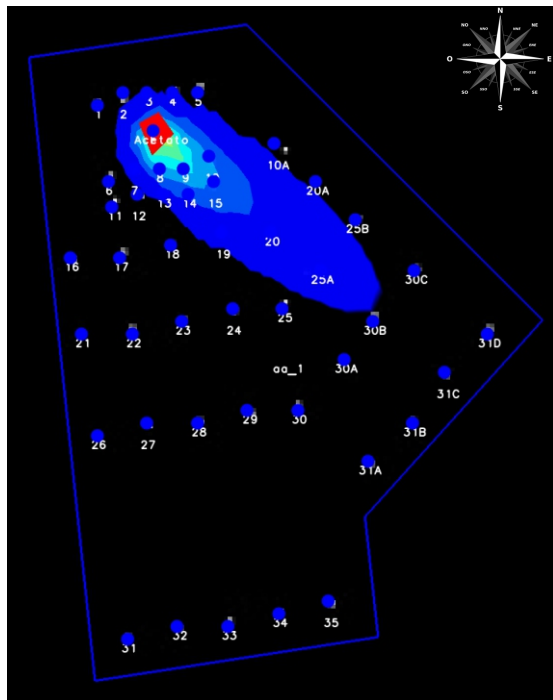
jun/2017

FOLHANO

A5

FIGURA 20b

Tempo= 74 meses



MAPA ÍNDICE



LEGENDA

- Área B20
- Fonte
- Poço de Monitoramento

ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL

PROJETO DESENVOLVIMENTO E CUSTOMIZAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO SCBR

ÁREA ÁREA DE ATENUAÇÃO NATURAL MONITORADA MISTURA B20 - DIESEL E BIODIESEL

TÍTULO MAPA DO AVANÇO DA PLUMA DE ACETATO PARA A SIMULAÇÃO DE UM DERRAMAMENTO DE 30,19 LITROS OBTIDO COM O SCBR PARA O TEMPO DE 74 MESES

DATA jun/2017

FOLHETO A5

FIGURA 20c

A partir da análise das figuras exibidas acima, foi criada a Tabela 19 que examina a equivalência da amplitude da simulação com os dados de campo apresentados. O erro foi calculado conforme apresentado 4.6, subtraindo-se o maior valor da amplitude medida em campo do maior valor da amplitude do cenário simulado.

Tabela 19 - Análise da amplitude de detecção entre a pluma de acetato medida em campo e simulada.

Acetato				
Tempo (meses)	Amplitude em campo (m)	Amplitude na simulação	Coincidem? (V/F)	Erro (m)
1	0-2,5	2,5-6,25	F	+3,75
12	6,25-8,25	6,25-8,25	V	0
20	8,25-11,25	8,25-11,25	V	0
64	8,25-11,25	8,25-11,25	V	0
74	8,25-11,25	8,25-11,25	V	0

A aplicação do conceito de amplitude de localização foi necessária para realizar a comparação dos dados medidos e simulados para o acetato, uma vez que comparar valores de concentrações medidas em campo com valores simulados exige um número considerável de amostras não disponível. Portanto o que pode ser estimado e conseqüentemente uma condição plausível de comparação é a probabilidade de localização da pluma do produto e que retrata uma estimativa de localização do biodiesel que está sendo biodegradado.

Um dos objetivos propostos no presente trabalho é possibilitar uma alternativa para a simulação da mistura de B20 em um derramamento contendo o biocombustível de soja em ambiente subsuperficial. A inserção e conformação das características do composto representante do biocombustível, o acetato, foi necessário para que houvesse a sintetização dos processos de biodegradação dos ácidos graxos constituintes do biodiesel, com a finalidade de simplificar o ocorrido em campo para que seja possível representar a realidade por meio da simulação. A reprodução do observado em campo pela

modelagem mostrou-se eficaz na configuração do prolongamento da pluma do subproduto do biodiesel no modelo SCBR.

É possível perceber que a simulação do avanço da pluma de acetato apresentou resultados satisfatórios quando comparados ao comprimento de pluma medido em campo, onde para somente um tempo (1 mês) não foi obtido amplitude de localização de pluma coincidente, porém verifica-se que o cenário simulado é mais conservador, pois onde não há equivalência o erro é positivo indicando um alcance de pluma maior do que o verificado em campo.

6 CONCLUSÃO

Este estudo avaliou a aplicabilidade do modelo matemático SCBR (Solução Corretiva Baseada no Risco) como ferramenta para simulação de biodiesel presente em derramamentos de misturas de biodiesel e diesel em subsuperfície, tendo como base um experimento de campo com o biocombustível B20. As principais conclusões são citadas imediatamente.

O modelo SCBR permitiu a criação e simulação, de forma indireta, de um derramamento do biodiesel B20 a partir da viabilidade do modelo de criação e inserção de novas substâncias químicas no banco de dados. Dada a baixa solubilidade dos ácidos graxos e a dificuldade de monitoramento em campo dos produtos intermediários da degradação do biodiesel (butirato, propionato, etc.) devido a sua baixa estabilidade, a escolha do acetato (subproduto metabólico) para representar a fração de biodiesel no biocombustível B20 foi considerada pertinente. No estudo de caso, 20 litros de biodiesel de soja foram representados por 30,19 L de acetato.

O modelo de fonte utilizando-se o método de “concentração medida” permitiu que a transferência do acetato para o meio subterrâneo ocorresse de forma gradual, reproduzindo de forma simplificada os resultados obtidos em campo.

A simulação do fluxo subterrâneo utilizou os dados hidrogeológicos do experimento de campo, assim como a velocidade do traçador brometo como auxílio na calibração, podendo-se considerar que reproduziu os resultados de campo de forma fidedigna.

A avaliação do transporte e transformação do B20 foi realizada por meio do comprimento de pluma do composto acetato simulado e observado em campo, tendo como base a amplitude de localização. Para o acetato, a concentração medida utilizada foi de 10 mg.L^{-1} e a meia-vida igual a 0,35. Com exceção do tempo simulado de 1 mês, para os demais tempos (12, 20, 64, 74) houve coincidência das amplitudes de localização. Para o primeiro mês a pluma simulada estava localizada a 3,75 m a jusante da pluma medida, revelando que os resultados simulados são mais conservadores, o que auxilia no controle de áreas contaminadas. Desta forma, considera-se que o modelo SCBR pode ser aplicado para simulação do transporte e transformação do biodiesel para derramamentos onde há a presença do biocombustível de soja.

É importante ressaltar a necessidade de observar e considerar as particularidades e divergências que ocorrem entre as simulações das contaminações no ambiente subterrâneo com a situação real, pois não é possível reproduzir com exatidão os múltiplos processos que ocorrem no subsolo. Diversos são os fatores influentes na biodinâmica do solo, suas interações biológicas, físicas e químicas e que não podem ser perfeitamente previstas e reproduzidas. Fatores ambientais pontuais e eventos que não são controlados tem significativo impacto na divergência dos dados simulados com os medidos em campo. Assim, recomenda-se que para casos de vazamentos de biodiesel sejam levadas em consideração as características hidrogeológicas da região para a simulação do transporte e transformação do biocombustível, a fim de adequar os valores aqui obtidos para a simulação do biodiesel.

7 RECOMENDAÇÕES

É importante avaliar a resposta do modelo para os compostos aromáticos e HPAs na simulação do B20, tendo como representante do biodiesel, seu subproduto metabólico. Neste sentido, ao longo do referido trabalho, verificou-se a necessidade de análise da influência da concentração de inibição do substrato preferencial (acetato) na saída de dados do modelo, e o comportamento de diferentes volumes de biodiesel e acetato nas simulações.

Por último, recomenda-se que as características de cossolvência, dissolução instantânea e substrato preferencial possam ser escolhidos separadamente no modelo SCBR.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15515:** Passivo ambiental em solo e água subterrânea. 2007. 47 p.

_____. **NBR 16209:** Avaliação de risco à saúde humana para fins de gerenciamento de áreas contaminadas. 2013. 40 p.

_____. **NBR16210:** Modelo conceitual no gerenciamento de áreas contaminadas- Procedimento. 2013. 4 p.

ANDERSON, M. P.; WOESSNER, W. M.; **Applied Groundwater Modeling.** San Diego, California: Academic Press, Inc.; 1992. 381 p.

ANDERSON, R. T.; LOVELY, D. R. Ecology and Biogeochemistry of *in situ* Groundwater Bioremediation. In: JONES, J. G. (ed). **Advances in Microbial Ecology.** New York: Ed. Plenum Press; 1997. v.15, p. 289-350.

ANDERSON, M. P.; WOESSNER, W. W.; HUNT, R. J. Applied groundwater modeling: simulation of flow and advective transport. **Academic press.** (2015).

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Biodiesel. 2016. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>>

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

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

ATSDR – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons.** Atlanta: Sciences International, INC. 1995.

ATSDR – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY.
Toxicological profile for benzene.

Atlanta, GA. 2007. Atlanta: U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, 2007.

BEDIENT, P.B.; RIFAI, H.S.; NEWELL, C.J. **Ground Water Contamination: Transport and remediation.** New Jersey: Prentice Hall PTR; 1994. 541p.

BRASIL. Decreto-lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nºs 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. **Lex:** Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/ato2004-006/2005/lei/l11097.htm>

BRASIL. Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016. Altera a Lei nº 13.033, de 24 de setembro de 2014, para dispor sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. **Lex:** Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/ato2015-2018/2016/lei/L13263.htm>

BONGANHA, C. A.; GUIGUER, N. J.; PEREIRA, S. Y.; OLIVEIRA, L.C.; RIBEIRO, M. L. Conceitos e fundamentos da modelagem matemática para gerenciamento de recursos hídricos subterrâneos. **Revista Analytica;** 2007. Nº 30, p 116-120.

CHIARANDA, H. S. **Alterações Biogeoquímicas em águas subterrâneas impactadas por biodiesel de soja e misturas de diesel/biodiesel (B20).** Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC, Florianópolis; 2011.

CHRISTENSEN, T.; KJELDSEN. P.; ALBRECHTSEN, H.J.; HERON, G.; NIELSEN, P., H.; BJERG, P. L.; HOLM, P. E., Attenuation of landfill leachate pollutants in aquifers. **Environmental Science and Technology;** 1994. V.24, p 119-202.

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, Texas. 1997.

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

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

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

CORSEUIL, H. X.; MONIER, A. L.; GOMES, A. P. N.; CHIARANDA, H. S.; ROSÁRIO, M.; ALVAREZ, P. Biodegradation of Soybean and Castor oil biodiesel: implications on the natural attenuation of monoaromatic hydrocarbons in groundwater. **Ground Water Monitoring & Remediation.** 2011c. V.31, no. 3. p.111-118.

DeMELLO, J., A.; CARMICHAEL, C. A.; PEACOCK, E., E.; NELSON, R. K.; AREY, J.S.; REDDY, C. M. Biodegradation and environmental behavior of biodiesel mixtures in the sea: An initial study. **Marine Pollution Bulletin.** 2007. n.54, p894-904.

DOMENICO, A. P.; SCHWARTZ W. F. **Physical and Chemical Hydrogeology**, 2nd Edition. Wiley. 1998. 506 p.

FENCHEL, T.; KING, G. M.; BLACKBURN, H.; **Bacterial Biogeochemistry: The Ecophysiology of Mineral Cycling**. 3ª. ed. Academic Press. 2012.

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

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetables Oils. **J. Am Oil Chem. Soc.** 1984. v. 61, n. 10. p. 1638-1643.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil. **J. Am Oil Chem. Soc.** 1986. v. 63, n. 10. p. 1375-1380.

GOMES, A. P. N. **Biodegradação de biodiesel soja, mamona e hidrocarbonetos monoaromáticos em ambientes aquáticos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis; 2008.

Howard, P. H. **Pesticides, in: Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals**. vol 3. Michigan, Chelsea: Lewis Publishers 1991. 684 p.

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

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

KAIPPER, B. I. A., **Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos aromáticos em aquíferos contaminados por óleo diesel**. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC, Florianópolis; 2003.

KERN, P.; **Aplicação do modelo SCBR no gerenciamento de áreas contaminadas: análise da funcionalidade “áreas reativas” para simulação de tecnologias de bioestimulação.** Dissertação (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC, Florianópolis; 2016.

KIM, J.; CORAPCIOGLU, M. Y.; Modeling dissolution and volatilization of LNAPL sources migrating on the groundwater table. **Journal of contaminant hidrology.** 2003. v. 65, p. 137-158.

LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. **Principles of Biochemistry.** 2. ed. New York: Worth Publishers, Inc. 1993. 1013p.

LAGE, I. C. **Avaliação de metodologias para determinação da permeabilidade em meios porosos: A área experimental da fazenda ressacada, sc.** Dissertação (Mestrado em Geologia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro; 2005.

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

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

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel. **Revista virtual de Química (RVq),** Maceió, 2013. v.5, n.1, p.63-73. Disponível em:

<<http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/viewFile/389/296>>

Acesso: Jan 2017.

MULLER, C. C., **Investigações forenses e a previsão da idade da fonte em áreas contaminadas por gasolina com etanol.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa

Catarina, UFSC, Florianópolis; 2013.

NDIAYE, P. M.; FRANCESCHI, E.; OLIVEIRA, D.; DARIVA, C.; TAVARES, F. W.; OLIVEIRA, J. V. Phase behavior of soybean oil, castor oil and their fatty acid ethyl esters in carbon dioxide at high pressures. **Journal of Supercritical Fluids**. 2006. v. 37, p.29-37.

NEWELL, C. J.; ACREE, S. D.; ROSS, R. R.; HULING, S. G. **Light Nonaqueous Phase Liquids**. U.S.EPA. Ground Water Issue, EPA/540/S-95/500. 1995.

PASQUALINO, J.C.; MONTANÉ, D.; SALVADÓ, J. Synergic effects of biodiesel in the biodegradability of fossil-derived fuels. **Biomass & Bioenergy**, 2006. v. 30, n. 10, p. 874-879.

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

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).

PubChem. National Center for Biotechnology Information, U.S. National Library of Medicine. Disponível em:

<<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>>, Acesso: Mar 2017.

RAMOS, L., P.; KUCEK, K., T.; DOMINGOS, A., K.; WILHELM, H., M. Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e socioambiental para o Brasil. **Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**. 2003. v.31, p. 28-37.

RAMOS, D. T. **Bioestimulação de processos metanogênicos com acetato de amônio para degradação acelerada de hidrocarbonetos de**

petróleo em águas subterrâneas contaminadas com diesel B20. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis; 2013.

SCHNEIDER, M. R.; **Avaliação dos métodos para determinação da taxa de biodegradação de hidrocarbonetos monoaromáticos e etanol em ambientes subsuperficiais.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis; 2000.

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

Science Lab, Disponível em: < <https://www.sciencelab.com/>>, Acesso: Mar 2017.

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

SIGMA-ALDRICH, Disponível em: < <https://www.sigmaaldrich.com>>, Acesso: Mar 2017.

SILVA, E. J. **Equilíbrio líquido-líquido em misturas de hidrocarbonetos + álcoois: comportamento de fases e desenvolvimento de aditivos para aumentar a miscibilidade em misturas óleo diesel + etanol.** Tese (Doutorado em Físico-Química) - Universidade Estadual de Campinas, 2005. Disponível em: <<http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/vtIs000360273.pdf>>

STAMS, A. J. M.; BOK, F. A. M.; PLUGGE, C. M.; EEKERT, M. H. A. V.; DOLFLING, J.; SCHRAA, G.; Exocellular electron transfer in anaerobic microbial communities. **Environmental Microbiology.** 2006. v. 8. n. 3. p 3371-568.

TOXNET – Toxicology Data Network. U.S. National Library of Medicine. Disponível em: < <https://toxnet.nlm.nih.gov/>>, Acesso: Mar 2017.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Chemistry Dashboard. Disponível em: <<https://comptox.epa.gov/dashboard/>>, Acesso: Abr 2017.

VIANNI, R.; FILHO, B. R. ácidos graxos naturais: importância e ocorrência em alimentos. **Química Nova**. 1995. p. 400-407.

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

ZHANG, X.; PETERSON, C; REECE, D.; HAWS, R.; MOLLER, G. Biodegradability of biodiesel in the aquatic environment. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers ASAE**. 1998. v.41, n.5, p.1423-1430.

ZOBY, J. L. G. **Atenuação natural de pluma de contaminação de gasolina e etanol em água subterrânea**. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, 2006.

9 APÊNDICES

APÊNDICE A - localização dos poços inseridos e valores utilizados de carga hidráulica (m) e condutividade hidráulica ($m.s^{-1}$) no SCBR

Nome	X (m)	Y (m)	C.H.	cond hid
PM 04	743401,28	6935732,5	1,402	0,00584
PM 02	743328,95	6935739,3	1,531	0,00115
PM 03	743370,16	6935746	1,903	0,000808
PM 01	743348	6935832,1	1,781	0,000668
PE 02	743385,82	6935798,7	1,523	0,000427
PE 03	743292,02	6935813	1,784	0,00037
PE 01	743360,8	6935706,2	1,415	0,0001
PZ 05	743194,41	6935800,6	2,678	0
PE 04	743249,61	6935848,5	2,237	0
PZ 03	743242,91	6935782	1,861	0
PM 05	743263,66	6935796,2	1,756	0
PZ 07	743251,04	6935734,6	1,647	0
PE 06	743235,04	6935753,3	1,639	0
PZ 02	743224,46	6935764,4	1,603	0
PZ 01	743232,99	6935748,3	1,584	0
PZ 08	743320,4	6935707,9	1,566	0
PE 07	743254,43	6935674,7	1,526	0
PM 06	743287,32	6935674,6	1,524	0
PM 18	743407,16	6935760,8	1,412	0
1	743226,9225	6935806,6	0	0
9	743230,3425	6935804,1	0	0
10	743231,3325	6935804,3	0	0
10A	743233,9025	6935804,8	0	0
11	743227,5225	6935802,7	0	0
12	743228,5125	6935802,8	0	0
13	743229,5025	6935803	0	0
14	743230,4925	6935803,1	0	0
15	743231,4725	6935803,3	0	0
20A	743235,4825	6935803,4	0	0
16	743225,8525	6935800,4	0	0
2	743227,9125	6935806,8	0	0

17	743227,8225	6935800,7	0	0
18	743229,8025	6935801	0	0
19	743231,7825	6935801,3	0	0
20	743233,7525	6935801,6	0	0
25B	743237,0525	6935802,1	0	0
25A	743235,6725	6935800	0	0
21	743226,3025	6935797,4	0	0
22	743228,2825	6935797,7	0	0
23	743230,2525	6935798	0	0
24	743232,2325	6935798,3	0	0
3	743228,9025	6935806,9	0	0
25	743234,2125	6935798,6	0	0
30C	743239,3625	6935800,1	0	0
30B	743237,7325	6935798,2	0	0
30A	743236,6325	6935796,4	0	0
26	743226,9125	6935793,5	0	0
27	743228,8825	6935793,8	0	0
28	743230,8625	6935794,1	0	0
29	743232,8425	6935794,4	0	0
30	743234,8125	6935794,7	0	0
31D	743242,2225	6935797,7	0	0
4	743229,8825	6935807,1	0	0
31C	743240,5825	6935795,8	0	0
31B	743239,3225	6935793,9	0	0
31A	743237,5525	6935792,4	0	0
31	743228,1125	6935785,6	0	0
32	743230,0925	6935785,9	0	0
33	743232,0725	6935786,2	0	0
34	743234,0425	6935786,5	0	0
35	743236,0225	6935786,8	0	0
5	743230,8725	6935807,2	0	0
Fonte	743229,1225	6935805,4	0	0
6	743227,3725	6935803,7	0	0
7	743228,3625	6935803,8	0	0
8	743229,3525	6935804	0	0

APÊNDICE B - Distâncias dos poços de monitoramento a fonte

Poço	Distância AutoCad (m)	Poço	Distância AutoCad (m)
1	2,5	22	7,76
2	1,8	23	7,5
3	1,5	24	7,76
4	1,8	25	8,5
5	2,5	25A	8,53
6	2,5	25B	8,61
7	1,8	26	12,18
8	1,5	27	11,67
9	1,8	28	11,5
10	2,5	29	11,67
10A	4,83	30	12,18
11	3,2	30A	11,75
12	2,7	30B	11,27
13	2,5	30C	11,57
14	2,7	31	19,91
15	3,2	31A	15,54
16	6,02	31B	15,37
17	4,92	31C	15
18	4,5	31D	15,21
19	4,92	32	19,6
20	6,02	33	19,5
20A	6,69	34	19,6
21	8,5	35	19,91

APÊNDICE C - Cálculo do volume de acetato produzido em 100 litros de combustível B20

Ésteres	Óleo de soja (%)
Palmitato (C16:0)	12,1
Estearato (C18:0)	4,4
Oleato (C18:1)	28,1
Linoleato (C18:2)	42
Linolenato (C18:3)	13,3

Composto	Fórmula Molecular	Massa Molecular (g.mol ⁻¹)	Densidade (g.cm ⁻³)
Metil Palmitato	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270,457 ⁽¹⁾	0,852 ⁽³⁾
Metil Estearato	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298,51 ⁽²⁾	0,8498 ⁽²⁾
Metil Oleato	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296,49 ⁽²⁾	0,8739 ⁽²⁾
Metil Linoleato	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294,4756 ⁽²⁾	0,889 ⁽³⁾
Metil Linolenato	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	292,46 ⁽²⁾	0,895 ⁽⁶⁾

FONTE: ⁽¹⁾PubChem, ⁽²⁾TOXNET, ⁽³⁾SIGMA ALDRICH

METIL	Volume L de cada em B20	Volume cm ³ de cada em B20	Massa (g)	Mols dos ácidos graxos	Mols de acetato produzido	Massa acetato (g)	Volume acetato (cm ³)	Acetato (L)
Palmitato (C16:0)	2,42	2420	2061,84	7,62	60,99	3601,06	3447,31	3,45
Oleoato (C18:1)	5,62	5620	4911,32	16,56	149,08	8802,65	8426,82	8,43
Linoleato (C18:2)	8,4	8400	7467,6	25,36	228,23	13475,89	12900,52	12,90
Estearato (C18:0)	0,88	880	747,82	2,51	22,55	1331,27	1274,43	1,27
Linolenato (C18:3)	2,66	2660	2380,7	8,14	73,26	4325,77	4141,08	4,14

A partir do número de mols observar a equação de cada composto e ver quantos mols se produz

total acetato

31536,641 gramas	30190,16 cm ³	30,190 litros
------------------	--------------------------	---------------

APÊNDICE D - Velocidades encontradas a partir da simulação realizada no modelo SCBR

Velocidades simuladas SCBR			
Poço	Magnitude (m/ano)	Poço	Magnitude (m/ano)
1	6,10	24	6,10
2	6,03	25	5,95
3	5,96	26	6,77
4	5,89	27	6,59
5	5,82	28	6,42
6	6,23	29	6,27
7	6,16	30	6,05
8	6,09	31	7,09
9	6,01	32	6,89
10	5,94	33	6,70
11	6,30	34	6,46
12	6,22	35	6,30
13	6,07	10A	5,74
14	6,00	20A	5,65
15	5,93	25A	5,76
16	6,52	25B	5,58
17	6,36	30A	5,85
18	6,20	30B	5,73
19	5,99	30C	5,55
20	5,85	31A	5,93
21	6,65	31B	5,75
22	6,48	31C	5,63
23	6,25	31D	5,45