

VI-044 – INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO DO NÍVEL FREÁTICO NA DINÂMICA DE TRANSPORTE DO ETANOL NA ZONA SATURADA

Wagner Cleyton Fonseca⁽¹⁾

Engenheiro Ambiental pela Universidade Estadual Paulista (UNESP). Mestrando em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Cristina Cardoso Nunes⁽¹⁾

Engenheira Química pela Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ). Doutora em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Marilda Fernandes⁽¹⁾

Química pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Doutora em Química pela Universidade Federal de Santa Catarina.

Henry Xavier Corseuil⁽¹⁾

PhD em Engenharia Ambiental pela Universidade de Michigan. Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina – Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas (REMAS/UFSC).

Endereço⁽¹⁾: Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Centro Tecnológico – CTC, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Laboratório REMAS. Florianópolis/SC. CEP: 88040-900. Fone: (48) 3721-2132 – e-mail: zagner@hotmail.com

RESUMO

O emprego do etanol misturado à gasolina sofreu aumento significativo em diversos países, tornando-se necessário compreender o impacto deste biocombustível em possíveis derramamentos. Com o objetivo de analisar a dinâmica do transporte do etanol na zona saturada, foi realizado um experimento de campo com a liberação de 200 L de E85 (85% v/v de etanol e 15% de gasolina) na zona não saturada em Florianópolis/SC, onde o índice pluviométrico é elevado com significativa variação do nível d' água. Foram coletadas amostras de etanol e brometo em diversas profundidades da zona saturada durante 3 anos após a liberação do E85. A significativa variação do nível d' água favoreceu a transferência de etanol para a zona saturada, onde se detectou 38% da massa liberada de etanol e até 82% de brometo. Estes resultados indicam que as condições hidrológicas interferem no comportamento do etanol em subsuperfície, sendo possível que o álcool esteja presente na zona saturada concomitantemente com hidrocarbonetos monoaromáticos.

PALAVRAS-CHAVE: Variação do Nível Freático, Transporte, Etanol, Zona Saturada.

INTRODUÇÃO

O etanol tem sido utilizado como combustível em diversos países, principalmente misturado à gasolina, com o intuito de reduzir a emissão dos poluentes e a dependência do petróleo. Nos Estados Unidos, 95% da gasolina consumida atualmente possui no mínimo 10% de etanol (E10), e há tendência de aumento no consumo do chamado E85 (51 a 83% de etanol com gasolina) devido ao aumento no uso de carros *flex*. No Brasil, a gasolina possui 27% de etanol (CIMA, 2015), e o etanol hidratado também é comercializado como combustível, tornando possível um cenário de vazamento de grande quantidade de etanol com gasolina nos postos de combustíveis.

Diversos estudos sobre o comportamento de mistura gasolina-etanol foram conduzidos em escala laboratorial e todos demonstraram que o etanol permaneceu na franja capilar (CÁPIRO *et al.*, 2007; STAFFORD *et al.*, 2009; MCDOWELL & POWERS, 2003; MCDOWELL *et al.*, 2003; e YU *et al.*, 2009). Simulando a ocorrência de precipitações, McDowell & Powers (2003) constataram que houve migração do etanol para a zona saturada. Esta migração depende de processos de transferência de massa advectivo e dispersivo (POWERS *et al.*, 2001), além das condições hidrológicas (STAFFORD *et al.*, 2009). Em experimentos de campo com a liberação de 200 L de E10 (FREITAS & BARKER, 2011a) e 184 L de E95 (FREITAS & BARKER, 2011b) na zona não saturada no Canadá, os autores verificaram que o etanol também permaneceu na franja capilar, mesmo com variação máxima do nível d' água de 0,8 m, ocorrida após o período de

congelamento (FREITAS & BARKER, 2013a). Tanto em escala laboratorial como em experimento de campo, a permanência do etanol na franja capilar foi atribuída à ação da força do empuxo, a qual é mais intensa sobre misturas contendo maiores teores de etanol (MOLSON *et al.*, 2008). Por outro lado, na liberação de 200L de E85 na Fazenda Ressacada em Florianópolis/SC, Schneider (2012) analisou as frações de etanol na zona vadosa e, enquanto não houve variação do nível d' água, o etanol permaneceu na franja capilar, porém após a variação de 0,8 m em 18 dias, as frações de álcool diminuíram na franja capilar, o que aparentemente indicou a migração para a zona saturada. Considerando esta discrepância do comportamento do etanol em subsuperfície e ausência de estudos sobre o comportamento do etanol na zona saturada em condições subtropicais, este trabalho tem como objetivo avaliar a dinâmica do transporte do etanol (E85) na zona saturada, em ambientes com intensas precipitações, em experimento de campo na cidade de Florianópolis/SC.

MATERIAIS E MÉTODOS

O experimento foi realizado na Fazenda Experimental da Ressacada, pertencente à Universidade Federal de Santa Catarina, onde o clima é mesotérmico úmido e a média anual de precipitação é de 1.600 mm. O solo da zona saturada é classificado como arenoso, com 91% de areia, 4% de silte e 5% de argila (CORSEUIL *et al.*, 2011), com condutividade hidráulica de $4,25 \times 10^{-4}$ cm/s, porosidade efetiva entre 18 a 20%, situando-se a velocidade de fluxo da água subterrânea (zona saturada) entre 5,2 a 6,2 m/ano (COSTA, 2007).

A liberação de 2,5 kg de brometo de potássio e 200 L de etanol E85 (85% v/v de etanol e 15% v/v de gasolina) foi realizada na zona não saturada do aquífero, em uma cavidade de 1,0 de comprimento x 1,5 m de largura x 0,25 m de profundidade. Após este procedimento, a área foi recoberta por uma lona plástica para minimizar a volatilização do combustível.

As amostras de água subterrânea foram coletadas em 50 poços de monitoramento (Figura 1), cada um com 5 níveis de monitoramento (2 m, 3m, 4m, 5m e 6m de profundidade em relação à cota do terreno), todos na zona saturada. Foram realizadas 15 coletas de amostras em 1, 2, 5, 6, 7, 13, 20, 27, 35, 42, 61, 83, 259, 455 e 904 dias após a liberação de E85. A coleta e análise das amostras foram realizadas no Núcleo Ressacada de Pesquisas em Meio Ambiente (REMAS)/UFSC, conforme a metodologia descrita por Corseuil *et al.*, (2011).

A distribuição espacial de etanol e brometo em plumas foi elaborada no software Surfer 8.0, com o objetivo de compreender o comportamento destes compostos na zona saturada. Foi adotada a seção transversal AB para 83 dias após a liberação, e as seções AB e BC para os períodos de 455 e 904 dias (Figura 1), respectivamente. Estas duas seções foram escolhidas por apresentarem as maiores concentrações dos compostos etanol e brometo durante o experimento, pois houve um deslocamento das plumas (etanol e brometo) que não a seguiu a direção preferencial do fluxo d' água. A presença de uma pequena matriz argilosa na região da fonte (dados não apresentados) desviou o fluxo d' água da linha central para a direção dos poços P10 e P18 (Figura 1). Os limites das plumas de etanol e brometo foram de 1 mg/L (CORSEUIL *et al.*, 2011). O limite superior das plumas equivale ao nível d' água na época da coleta, assim as porções das plumas acima do primeiro nível de monitoramento (2m) foram resultado da interpolação do Surfer 8.0 a partir das concentrações deste nível. Vale ressaltar que as plumas não englobam a franja capilar.

O cálculo da massa dissolvida na zona saturada de etanol e brometo teve como objetivo fornecer dados de toda área experimental sobre o comportamento destes compostos químicos. A estimativa de massa das plumas dissolvidas foi realizada por meio de interpolação matemática com o método da mínima curvatura (CORSEUIL *et al.*, 2011), adotando-se 5 áreas de influência correspondentes à espessura da pluma para cada nível de monitoramento (2, 3, 4, 5 e 6 m). O cálculo englobou todos os poços de monitoramento, e o limite da área interpolada está apresentado na Figura 1. Para a avaliação da transferência de massa foi utilizada a razão entre massa dissolvida (M_d)/massa liberada do composto no início do experimento (M).

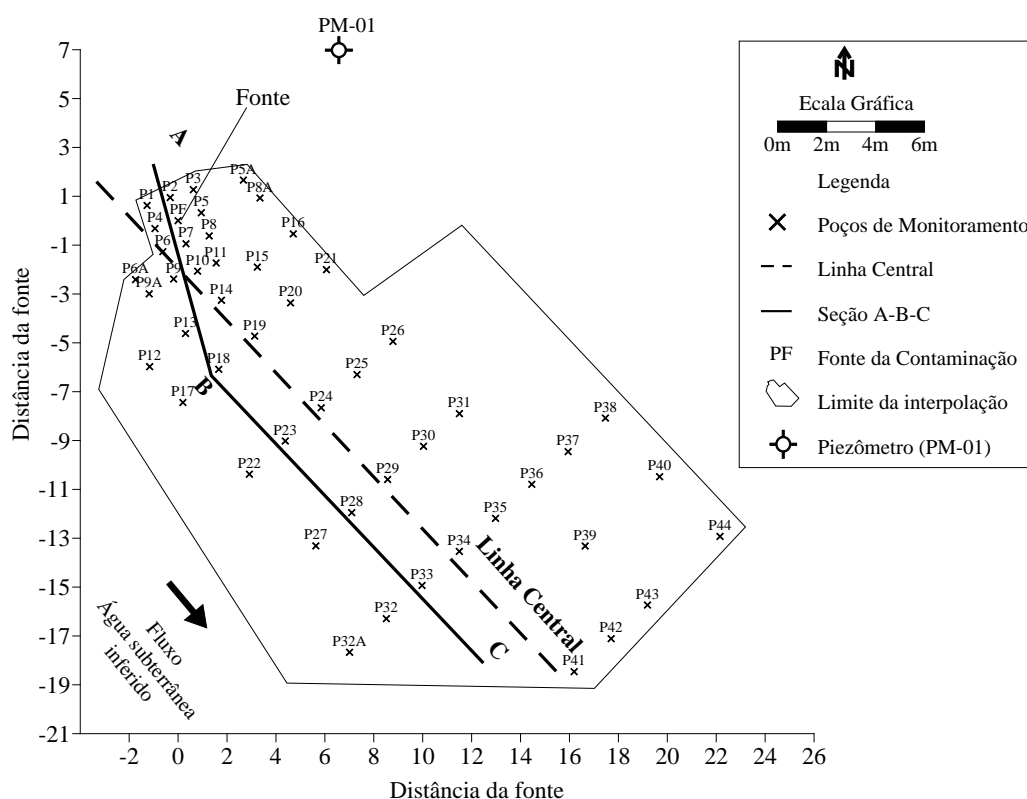


Figura 1: Mapa da área experimental em planta e seção vertical A-B e B-C. Todas as distâncias estão em m (metros). A liberação ocorreu no PF (Poço Fonte).

RESULTADOS

As concentrações de etanol na zona saturada em um poço de monitoramento a 2,20 m da fonte (P10-Figura 01) e a variação do nível d' água sugerem uma relação entre o aumento da concentração de etanol e brometo e a elevação do nível d' água. Foram consideradas as concentrações do álcool e do traçador no nível de monitoramento 2m, ou seja, aquele mais próximo da superfície. No período de entre a liberação (0 dia) e 12 dias o nível d' água permaneceu estável, e as concentrações de etanol e brometo apresentaram baixos valores. Após a incidência de 107 mm em 3 dias, houve elevação do nível d' água em 0,72 m e as concentrações de etanol passaram de 17 mg/L (12 dias) para 4.680 mg/L (42 dias) e de brometo, de 0,05 mg/L (12 dias) para 46,6 mg/L (42 dias) no nível 2m (Figura 03). Este resultado está em consonância com a diminuição das frações de etanol na zona vadosa em todas as profundidades (0,6; 0,9; 1,2 e 1,5 m) observada por Schneider (2012) no mesmo período, quando foi monitorada a zona vadosa. Estes resultados demonstram que a elevação do nível d' água favoreceu a migração do etanol para a zona saturada em um poço de monitoramento próximo à fonte. Com o objetivo de confirmar o comportamento do etanol constatado localmente no poço a 2,2 m da fonte, foi estimada a massa dissolvida na zona saturada de etanol e brometo abrangendo os dados de todos os poços de monitoramento.

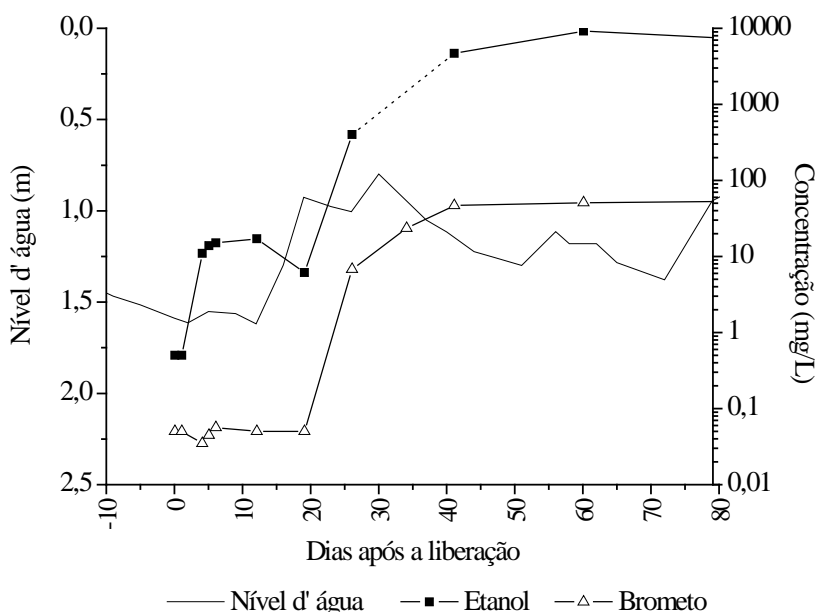


Figura 2: Concentração de Etanol e Brometo a 2,2 m da fonte (P-10). O zero indica a data da liberação do E85. A linha tracejada do etanol indica o período sem monitoramento.

A quantificação da massa dissolvida de etanol e de brometo (massa dissolvida (M_d)/ massa total liberada (M)) na água subterrânea ao longo do tempo indica a transferência de etanol da zona vadosa para a zona saturada em função das variações ocorridas do nível do lençol freático. Assim como ocorreu para as concentrações do poço de monitoramento a 2,20 m da fonte (Figura 3), imediatamente após a elevação do nível d' água em 0,72 m ocorrida entre 12 e 30 dias, houve aumento das massas dissolvidas de etanol e brometo na zona saturada. A massa total de etanol dissolvida passou de 4,22 % (12 dias) para 27,30% (83 dias), e a massa de brometo passou de 1,32% (12 dias) para 67,6 % (Figura 3). A menor transferência de massa de etanol em relação ao brometo após a variação do nível d' água pode ter ocorrido devido à permanência do etanol na água dos poros da zona vadosa, causada pela sua propriedade higroscópica (CÁPIRO *et al.*, 2007). Entre 300 e 380 dias ocorreram precipitações sucessivas que somaram 670 mm, implicando nas maiores elevações do aquífero no período do experimento, o qual chegou à cota de 0,28 m de profundidade e resultou na maior porcentagem de etanol (38% ou 51 Kg) dissolvido na zona saturada, enquanto que o brometo apresentou 78,73% de massa dissolvida (1,05 Kg). O baixo percentual de recuperação da massa total dissolvida de etanol (38%) pela estimativa de massa é justificada pelo processo de biodegradação e, principalmente, pela saída do composto da área monitorada, verificada no poço P22 (a 10,5 m da fonte), onde após 15 meses da liberação foram detectadas as concentrações de 2.970 mg/L de etanol e 27,66 mg/L de brometo. Os dados de massa dissolvida indicam que a elevação do nível d' água favoreceu a transferência de massa de etanol e brometo para a zona saturada, o que implicou na formação de plumas dissolvidas destes compostos a partir da fonte.

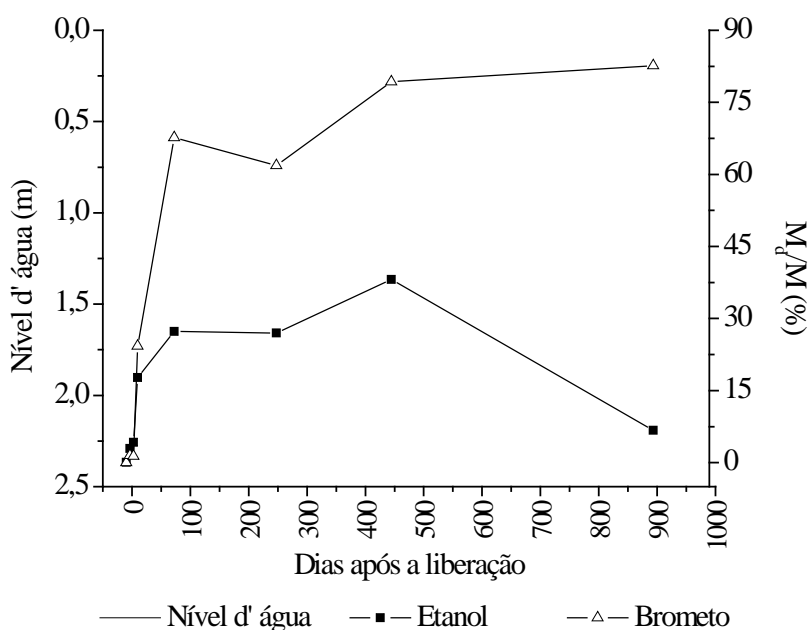


Figura 3: Massa dissolvida total (M_d)/Massa Liberada (M) (%) de etanol e brometo na zona saturada. O zero indica a data da liberação do E85. As linhas tracejadas do nível d' água indicam os períodos sem monitoramento.

A distribuição espacial das concentrações de etanol e brometo confirmou a migração destes compostos para a zona saturada. O álcool e o traçador formaram plumas que se estenderam até 18 m a partir da fonte, além de apresentar um deslocamento vertical (Figura 5). Aparentemente a variação do nível d' água não só favoreceu a migração do etanol da zona vadosa para a zona saturada, como também interferiu na dinâmica de transporte do álcool na zona saturada, fazendo com que a mistura água/etanol migrasse para regiões mais profundas do aquífero. Estes resultados indicam que o processo de transferência de etanol para a zona vadosa é fundamental para o gerenciamento do passivo ambiental, pois uma vez que o álcool migra para a zona saturada, há formação de longas plumas (até 18 m) que podem se estender para regiões distantes da fonte, dependendo das proporções do vazamento.

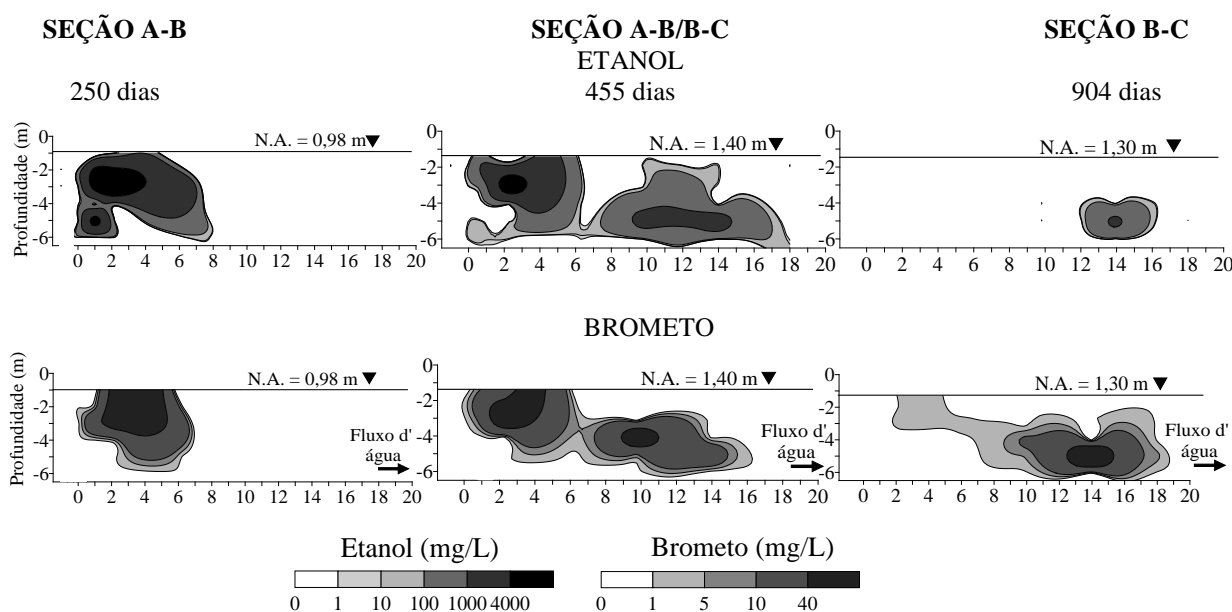


Figura 4: Distribuição espacial de etanol e brometo na água subterrânea. As seções verticais A-B e B-C estão identificadas na Figura 1. O eixo X corresponde à distância do poço monitorado a partir da fonte (m). A linha contínua indica o nível d' água à época da coleta, e o fluxo d' água é indicado pelas setas.

CONCLUSÕES

Nesta liberação controlada de 200 L de E85 na Fazenda Ressacada, concluiu-se que a elevação do nível d'água intensificou a infiltração e a distribuição do etanol e brometo na zona saturada. Imediatamente após a elevação do nível freático, as concentrações de etanol e brometo assim como as massas dissolvidas destes compostos aumentaram significativamente na zona saturada. Por consequência, houve alteração na distribuição do etanol em subsuperfície, pois 38% da massa liberada de álcool chegou à zona saturada, o que possibilitou seu transporte para regiões distantes da fonte.

Embora não seja considerado um contaminante, o etanol pode alterar o comportamento dos compostos monoaromáticos (BTEX), presentes em biocombustíveis, que oferecem risco à saúde humana por meio do efeito cosolvência ou consumo de receptores de elétrons que seriam utilizados na biodegradação dos hidrocarbonetos. Portanto, o gerenciamento de áreas contaminadas em locais com condições semelhantes a este experimento deve considerar a presença do etanol na zona saturada, a qual pode interferir no projeto de remediação.

Este trabalho destacou que as condições hidrológicas e a permeabilidade do solo influenciam no comportamento do etanol em subsuperfície e, portanto, cenários de vazamentos na zona vadosa nestas condições devem considerar a presença do etanol na zona saturada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CÁPIRO, N. L.; STAFFORD, B. P.; RIXEY, W. G.; BEDIENT, P. B.; ALVAREZ, P. J. J. Fuel-grade ethanol transport and impacts to groundwater in a pilot-scale aquifer tank. *Water Research*, v. 41, p. 656-664, 2007;
2. CIMA. CONSELHO INTERMINISTERIAL DO AÇÚCAR E DO ÁLCOOL. Resolução N° 1 de 04/03/2015. Publicado no Diário Oficial em 06/03/2015.
3. 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*, v. 45, p. 3422-3429, 2011.
4. COSTA, C. C.; CORSEUIL, H. X. Importância do etanol na atenuação natural de águas subterrâneas impactadas por gasolina. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 12, n. 3, p. 259-265, 2007.
5. FREITAS, J. G.; BARKER, J. F. Oxygenated gasoline release in the unsaturated zone, Part 1: Source Zone behavior. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 126, p. 153 – 166, 2011a.
6. FREITAS, J. G., BARKER, J. F. Monitoring Lateral Transport of Ethanol and Dissolved Gasoline Compounds in the Capillary Fringe. *Ground Water Monitoring & Remediation*, v. 31, n. 3, p. 95 – 102, 2011b.
7. FREITAS, J. G.; BARKER, J. F. Denatured ethanol release into gasoline residuals, Part 1: Source behavior. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 148, n. 1, p. 67 – 78, 2013a;
8. MCDOWELL, C.; BUSCHECK, T.; POWERS, S. E.. Behavior of Gasoline Pools Following a Denatured Ethanol Spill. *Ground Water*, v. 41, n. 6, p. 746–757, 2003.
9. MCDOWELL, C.; POWERS, S. E. Mechanisms Affecting the Infiltration and Distribution of Ethanol-Blended Gasoline in the Vadose Zone. *Environmental Science and Technology*, v. 37, n. 9, p. 1803-1810, 2003.
10. MOLSON, J. W.; MOCANU, M. T.; BARKER, J. F. Numerical analysis of buoyancy effects during the dissolution and transport of oxygenated gasoline in groundwater. *Water Resources Research*, v. 44, n. W07418, 2008.
11. POWERS, S. E.; HUNT, C. S.; HEERMANN, S. E.; CORSEUIL, H. X.; RICE, D.; ALVAREZ, P. J. J. The transport and fate of ethanol and BTEX in groundwater contaminated by gasohol. *Environmental Science & Technology*, v. 31, n. 1, p. 79 – 123, 2001.
12. SCHNEIDER, A. C. Estudo em tempo real da migração de etanol na zona vadosa em experimento de campo. Florianópolis, 2012. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental – Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.
13. STAFFORD, B. P.; CÁPIRO, N. L.; ALVAREZ, P. J. J.; RIXEY, W. G. Pore Water Characteristics Following a Release of Neat Ethanol onto Pre-existing NAPL. *Ground Water Monitoring & Remediation*, v. 29, n. 3, p. 93–104, 2009;

14. YU, S., FREITAS, J. G., UNGER, A. J. A., BARKER, J. F., CHATZIS, J. Simulating the evolution of an ethanol and gasoline source zone within the capillary fringe. Journal of Contaminant Hydrology, v. 105, p. 1-17, 2009.