

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
AMBIENTAL**

Márcia Michele Fialho Farias

**TRANSPORTE DE ETANOL E COMPOSTOS  
MONOAROMÁTICOS DO SOLO PARA A ÁGUA  
SUBTERRÂNEA EM EXPERIMENTO DE CAMPO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.  
Orientador: Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil.  
Co-orientadora: Dra Cristina Cardoso Nunes.

Florianópolis, SC.

2011

Farias, Márcia Michele Fialho

Transporte de etanol e compostos monoaromáticos do solo para a água subterrânea / Márcia Michele Fialho Farias. Florianópolis: UFSC / Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, 2011. xiv, 112 f.: il.

Orientador: Henry Xavier Corseuil

Co-orientadora: Cristina Cardoso Nunes

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, 2011.

1. Migração. 2. Zona saturada. 3. Variação do nível do lençol freático. .  
4. Cossolvença. 5. Etanol. 6. BTEX – dissertação. I. Corseuil, Henry Xavier. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. III. Título.

**"TRANSPORTE DE ETANOL E COMPOSTOS MONOAROMÁTICOS DO SOLO  
PARA A ÁGUA SUBTERRÂNEA EM EXPERIMENTO DE CAMPO"**

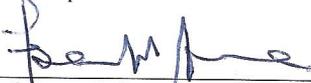
MÁRCIA MICHELE FIALHO FARIAS

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós - Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de

**MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

na Área de Engenharia Ambiental.

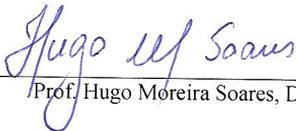
Aprovado por:



Prof. Fernando Soares Pinto Sant'Anna, Dr.



Prof. Maria Angeles Lobo Recio, Dr<sup>a</sup>.



Prof. Hugo Moreira Soares, Dr.



Prof. Henry Xavier Corseuil, Dr.  
(Orientador)



Cristina Cardoso Nunes, Dr<sup>a</sup>  
(Co-orientadora)



Prof. Flávio Rubens Lapolli  
(Coordenador)



Ao Kalil Salim



"O químico que puder extrair de seu coração os elementos compaixão, respeito, saudade, paciência, tristeza, surpresa e esquecimento, e os juntar em um, pode criar aquele átomo que é chamado de Amor."

(Kahlil Gilbran)



## AGRADECIMENTOS

Esta pesquisa foi um caminho enriquecedor em minha vida, tanto no âmbito profissional quanto pessoal. E, sem o carinho e o apoio técnico de muitas pessoas especiais não seria possível percorrê-lo.

Agradeço, primeiramente, a Deus por iluminar o meu caminho hoje e sempre.

À minha família pela minha formação e pelo imenso amor que norteia todos os momentos de minha vida.

Ao Kalil Salim pela cumplicidade e imenso amor.

Ao meu professor de ioga, Fonseca, por ensinar-me a aceitar o que não pode ser mudado, a tirar bons ensinamentos de minhas dificuldades e a respeitar as diferenças, assim como, enriquecer-me através delas.

Ao professor Henry pela orientação.

À Cristina Nunes pela dedicação e sua energia inigualável que alegria todo o ambiente de trabalho.

À Marilda Fernandes pela dedicação ao ensinar-me as técnicas de cromatografia a gás e líquida na prática assim como pela confiança depositada em mim ao permitir que eu operasse os equipamentos. Agradeço também pelos conselhos, não só técnicos, e pelas boas risadas no laboratório.

À Ana Schneider pela parceria na construção da área experimental e pelos ensinamentos diversos no programa computacional Surfer.

Ao professor Zé e ao Alexandre pela construção dos poços, cobertura da área experimental e manutenção da mesma.

Ao Marcelo e ao Marlon, meus queridos parceiros de campo, pelos momentos mais divertidos, sob Sol ou chuva, coletando amostras de água subterrânea durante todos os três meses de pesquisa.

À Luana, ao Walter e ao Felipe pelo auxílio no laboratório com o preparo das amostras e por permitirem minha cantoria desafinada.

Ao Tácito por auxiliar-me por um valioso tempo na digitação do planilhão de dados.

À Camila por ensinar-me tecnicamente– cálculo de massa dissolvida e construção de plumas no programa Surfer– e pessoalmente por ser uma grande amiga.

À Joussef pelos ensinamentos no programa AutoCad, pela amizade e sua espiritualidade que é um exemplo para mim.

Aos meus grandes amigos, Lorena Bittencourt, Pilar Serbent, Juliana Arteaga, Michelle Galdino, Adriano Zanella e Haical Haddad, por serem pessoas tão especiais em minha vida transmitindo tantos ensinamentos, alegria e companheirismo.

A Juliana, Michelle, Wanderli e Rafael pela imensa amizade.

Aos colegas de laboratório Suhita, Helen, Jean, Débora, Bruno, Cássio, Renata e Pieter pela troca de informações, pela convivência agradável e amizade.

Ao Mário do Rosário pelo carinho e conselhos.

Ao CENPES/PETROBRAS pelo financiamento do projeto.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico CNPq pela bolsa de estudos.

À Solange pela convivência agradável.

À Rose por cuidar com tanto carinho do meu cantinho no laboratório e pela amizade.

Enfim, de todo o meu coração, a todos, **MUITO OBRIGADA!**

## RESUMO

Diversas nações incluíram o etanol em suas matrizes energéticas com vários teores na gasolina (entre 5 a 95% v/v) a fim de minimizar a utilização de combustíveis fósseis e reduzir as emissões de gases causadores do efeito estufa. Porém, o derramamento destes biocombustíveis em solo pode acarretar impactos em águas subterrâneas através da migração dos seus compostos até a zona saturada, sendo que esta migração pode ser interferência pela variação do nível do lençol freático. Com o objetivo de estudar a interferência da variação do nível do lençol freático na migração de biocombustíveis da zona não saturada para a zona saturada, foi realizado um experimento de campo no qual foram liberados, na zona não saturada, 200 L de E85 (85%v etanol anidro e 15%v gasolina), juntamente com 2,5 Kg do traçador brometo. A área de estudo é caracterizada por clima mesotérmico, temperatura média anual de 21°C e precipitação anual de 1600 mm. O solo da região é arenoso, com baixa fração de carbono orgânico e precipitação de 436 mm durante o período experimental (82 dias). A máxima variação do nível do lençol freático foi de 0,8 m em 82 dias de monitoramento, sendo que nos primeiros 13 dias não houve variação do lençol. Somente após o período onde houve variação do lençol, ocorreu a transferência de massa da zona não saturada para a zona saturada do traçador e do biocombustível E85 (etanol e compostos BTEX). Nesse processo de transferência, foi observada uma relação direta entre o aumento de massa dissolvida e a elevação do nível do freático para o etanol e o brometo. Aos 20 dias após a liberação, 72% da massa liberada do brometo havia sido transferida para a zona saturada e, aos 82 dias, 63% da massa liberada de etanol se encontrava na zona saturada. Quanto aos compostos BTEX, aos 42 dias, somente 8% da massa derramada estava na zona saturada. Assim, em regiões de alta precipitação, como ocorrem em climas tropicais e subtropicais, a oscilação do nível do lençol freático representará o principal mecanismo de transferência da massa de etanol da zona não saturada para a saturada. O efeito cossolvência do etanol na solubilidade dos compostos BTEX não foi verificado.

**Palavras-chave:** Migração, Zona saturada, Variação do nível do lençol freático, Cossolvência, Etanol, BTEX.



## ABSTRACT

Several nations have included ethanol in gasoline, at different concentrations (5 up to 95% v/v), in their energy matrix aiming to minimize the use of fossil fuels and reduce emissions of greenhouse effect gases. However, the spills of biofuels on soil can result in groundwater impacts through the migration of compounds to the saturated zone, and this process may be influenced by the water table oscillations. In order to study the interference of the water table in the migration of biofuels from unsaturated zone to the saturated zone, a field experiment with the release of 200L of E85 (85%v ethanol anhydrous and 15%v gasoline) and 2.5 kg of bromide tracer was conducted in the unsaturated zone. The study area is characterized as a mesothermal climate, with average annual temperature of 21°C and annual rainfall of 1600 mm. The local soil is sandy, with low organic carbon fraction, and during the experimental period (82 days) a 436 mm precipitation was measured. The maximum variation of water table was 0.8 m in 82 days of monitoring whereas during the first 13 days there was no change in the water table. The mass transfer of the tracer and E85 biofuel (ethanol and BTEX compounds) from the unsaturated zone to the saturated zone was only noticed during the period of water table variation. In this transfer process, it was observed a direct relation between the increase of dissolved mass and the rise in the water table for ethanol and bromide. 20 days after release, 72% of the mass released from the bromide was transferred to the saturated zone, and at 82 days, 63% of released ethanol mass was in the saturated zone. Regarding to BTEX compounds, after 42 days, only 8% of the mass released was in the saturated zone. Therefore, in regions of high precipitation, as tropical and subtropical climates, the oscillation of the water table will represent the main mechanism of mass transfer of ethanol from the unsaturated to saturated zone. The cosolvency effect of ethanol over the solubility of BTEX compounds was not noticed, and the largest fraction of ethanol found was 1.91% v.

**Keywords:** Migration, Saturated Zone, Water table oscillations, Cosolvency, Ethanol, BTEX.



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COHs	Compostos orgânicos hidrofóbicos
E10	Mistura de gasolina com 10% de etanol
E24	Mistura de gasolina com 24% de etanol
E25	Mistura de gasolina com 25% de etanol
E85	Mistura de gasolina com 85% de etanol
Koc	Coeficiente de partição do composto entre o carbono orgânico do solo e a água
Kow	Coeficiente de partição octanol-água
M	Concentração molar
NAPL	(non-aqueous phase liquids) líquido de fase não aquosa.
PM	Poços de monitoramento
PVC	policloreto de polivinila ou policloroeteno
REMAS	Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas
US EPA	United States Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)



## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 01:

$$S_w = X_i \gamma_i S_i^w$$

Equação 02:

$$X_i = \frac{\eta_i}{\eta_t}$$

Equação 03:

$$\log S_m = \log S_w + \sigma f$$

Equação 04:

$$S_m = S_w + \sigma f$$

Equação 05:

$$\sigma = a \log k_{ow} + b$$

Equação 06:

$$\sigma = 0,76 \log k_{ow} - 0,83$$

Equação 07:

$$f = \left[ \frac{\frac{V^o}{V^w} f_{in}^o \rho_{et}}{\frac{V^o}{V^w} f_{in}^o \rho_{et} + \rho_w} \right] \frac{\rho_m}{\rho_{et}}$$

Equação 08:

$$f = \frac{C_e}{10000 x \rho_e}$$

Equação 09:

$$h_c = \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos \alpha}{r \cdot \rho_w \cdot g}$$



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1-</b> Derramamento de tanques de combustíveis de gasolina e etanol na zona não saturada do solo. ....	2
<b>Figura 2 -</b> Distribuição vertical de água no solo. ....	12
<b>Figura 3 -</b> Etapas de um derramamento de combustível de um tanque de armazenamento subterrâneo. ....	15
<b>Figura 4 -</b> Efeito do decaimento e aumento do nível do lençol freático na distribuição de fases móveis e residual de um LNAPL. ....	17
<b>Figura 5-</b> Representação de um derramamento de gasolina em séries temporais. ....	19
<b>Figura 6 -</b> Representação de um derramamento de gasolina e etanol em séries temporais. ....	19
<b>Figura 7–</b> Estudo da liberação de E95 em escala de bancada. ....	20
<b>Figura 8 -</b> Redistribuição de NAPL residual após o lançamento do E100 em um experimento em escala de bancada.....	21
<b>Figura 9 -</b> Ensaios de laboratório: Primeira simulação (a até c) e segunda simulação (d até f). Linha contínua representa a posição do lençol freático e a linha pontilhada é a franja capilar estimada. Retângulo em linhas tracejadas indica a posição da camada de baixa permeabilidade. ....	23
<b>Figura 10 -</b> Localização da Área Experimental E85. ....	25
<b>Figura 11 -</b> Mapa da Área Experimental E85.....	27
<b>Figura 12 -</b> Mangueiras etiquetadas com diferentes cores para a identificação dos diferentes níveis de profundidade. ....	28
<b>Figura 13 -</b> Piezômetros utilizados para analisar a variação do nível do lençol freático. ....	29

<b>Figura 14</b> - (a) Levantamento geofísico na Área Experimental do E85 através do método da eletrorresistividade; (b) Imageamento 3D da área do E85, com valores de resistividade entre 500 e 2000 $\Omega\text{m}$ ; c) Mapa de contorno de valores de resistividade inferiores a 850 $\Omega\text{m}$ ; (d) Mapa de contorno de valores de resistividade maiores que 850 $\Omega\text{m}$ e inferiores a 1190 $\Omega\text{m}$ .....	30
<b>Figura 15</b> - Área de influência utilizada para o cálculo de massa, em diferentes níveis de profundidade. ....	38
<b>Figura 16</b> - Variação do nível do lençol freático e precipitação. ....	40
<b>Figura 17</b> - Influência da variação do nível do lençol freático na definição dos limites das zonas não saturada, franja capilar e saturada do solo.....	40
<b>Figura 18</b> - Fração de brometo dissolvida na zona saturada durante os primeiros 13 dias, onde o nível do lençol freático permanecia estático.	42
<b>Figura 19</b> - Fração de brometo dissolvida durante os 82 dias de monitoramento. ....	42
<b>Figura 20</b> - Massa máxima de brometo dissolvida por nível de profundidade pela massa máxima de brometo dissolvida na zona saturada (Mn/Md). ....	43
<b>Figura 21</b> -Variação das concentrações de brometo, na zona saturada, ao longo do tempo, em diferentes níveis de profundidade.....	44
<b>Figura 22</b> -Variação das concentrações de brometo, na zona saturada, ao longo do tempo, no nível 2 m de profundidade. ....	45
<b>Figura 23</b> - Fração de etanol dissolvida na zona saturada durante os primeiros 13 dias, onde o nível do lençol freático permanecia estático.	46
<b>Figura 24</b> - Fração de etanol dissolvida durante os 82 dias de monitoramento. ....	48

<b>Figura 25</b> - Massa máxima de etanol dissolvida por nível de profundidade pela massa máxima de etanol dissolvida na zona saturada (Mn/Md).....	48
<b>Figura 26</b> -Variação das concentrações de etanol, na zona saturada, ao longo do tempo, em diferentes níveis de profundidade.....	50
<b>Figura 27</b> - Variação das concentrações de etanol, na zona saturada, ao longo do tempo, no nível 2 m de profundidade.....	51
<b>Figura 28</b> - Fração de BTEX <sub>TOTAL</sub> dissolvida durante os 82 dias de monitoramento. ....	52
<b>Figura 29</b> - Massa máxima de BTEX <sub>TOTAL</sub> dissolvida por nível de profundidade pela massa máxima de BTEX <sub>TOTAL</sub> dissolvida na zona saturada (Mn/Md).....	53
<b>Figura 30</b> -Variação das concentrações de BTEX <sub>TOTAL</sub> ,na zona saturada, ao longo do tempo, em diferentes níveis de profundidade.....	54
<b>Figura 31</b> - Variação das concentrações de BTEX <sub>TOTAL</sub> , na zona saturada, ao longo do tempo, no nível 2 m de profundidade.....	55
<b>Figura 32</b> - Variação das concentrações de BTEX <sub>TOTAL</sub> , na zona saturada, ao longo do tempo, no nível 6 m de profundidade.....	56



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Propriedades físico-químicas do etanol.....	5
<b>Tabela 2</b> - Propriedades físico-químicas dos hidrocarbonetos monoaromáticos da gasolina. ....	6
<b>Tabela 3</b> - Caracterização da água subterrânea. ....	31
<b>Tabela 4</b> - Massa de compostos BTEX liberada na fonte com o combustível E85 e suas solubilidades efetivas determinadas através da Lei de Raoult. ....	36
<b>Tabela 5</b> - Concentrações máximas de etanol detectadas nos poços de monitoramento. ....	58
<b>Tabela 6</b> - Relação percentual entre as concentrações de equilíbrio (lei de Raoult) e Concentrações do soluto na mista cossolvente-água (efeito cossolvência).....	59
<b>Tabela 7</b> - Concentrações Máximas dissolvidas.....	60
<b>Tabela 8</b> - Dados da coleta realizada 1 dia após a liberação do E85. ...	75
<b>Tabela 9</b> - Dados da coleta realizada 20 dias após a liberação do E85.	76
<b>Tabela 10</b> - Dados da coleta realizada 42 dias após a liberação do E85. ....	77
<b>Tabela 11</b> - Dados da coleta realizada 82 dias após a liberação do E85. ....	78
<b>Tabela 12</b> – Dados da coleta realizada 1 dia após a liberação do E85.	79
<b>Tabela 13</b> - Dados da coleta realizada 7 dias após a liberação do E85.	80
<b>Tabela 14</b> - Dados da coleta realizada 20 dias após a liberação do E85. ....	81
<b>Tabela 15</b> - Dados da coleta realizada 42 dias após a liberação do E85. ....	82

<b>Tabela 16 -</b> Dados da coleta realizada 82 dias após a liberação do E85. .....	83
<b>Tabela 17 -</b> Resultado do cálculo de massa dissolvida para o brometo.	85
<b>Tabela 18 -</b> Resultado do cálculo de massa dissolvida para o etanol...	85
<b>Tabela 19 -</b> Resultado do cálculo de massa dissolvida para o BTEX <sub>TOTAL</sub> . .....	85

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>1.2. OBJETIVOS</b>	<b>3</b>
1.2.1. Objetivo Geral	3
1.2.2. Objetivos Específicos	3
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICO-METODOLÓGICA</b>	<b>5</b>
<b>2.1. MISTURAS DE COMBUSTÍVEIS CONSTITUÍDAS DE ETANOL E GASOLINA</b>	<b>5</b>
2.1.1. Etanol	5
2.1.2. Gasolina	5
<b>2.2. MECANISMOS DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EM ÁGUA SUBTERRÂNEA</b>	<b>7</b>
<b>2.3. COMPORTAMENTO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS HIDROFÓBICOS E EFEITOS DO ETANOL</b>	<b>8</b>
<b>2.4. TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EM DERRAMAMENTOS DE MISTURAS DE COMBUSTÍVEIS NO SOLO</b>	<b>12</b>
2.4.1. Fatores de Influência na migração de combustíveis da zona não saturada para a zona saturada	14
2.4.2. Estudos de laboratório e campo da migração de misturas de etanol e gasolina	18
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS</b>	<b>25</b>
<b>3.1. LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO</b>	<b>25</b>
<b>3.2. CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL DA ÁREA</b>	<b>26</b>
<b>3.3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA EXPERIMENTAL</b>	<b>28</b>
<b>3.4. LIBERAÇÃO DA MISTURA E85</b>	<b>31</b>
<b>3.5. MONITORAMENTO</b>	<b>32</b>
<b>3.6. SOLUBILIDADE EFETIVA DOS COMPOSTOS BTEX EM EQUILÍBRIO NA MISTURA GASOLINA-ÁGUA-ETANOL</b>	<b>33</b>

<b>3.7. TRATAMENTO DE DADOS</b>	<b>37</b>
3.7.1. Análise da distribuição espacial dos compostos	37
3.7.2. Estimativa da massa dissolvida	37
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>39</b>
4.1. VARIAÇÃO NO NÍVEL DO LENÇOL FREÁTICO	39
4.2. DISTRIBUIÇÃO DO BROMETO, ETANOL E BTEX <sub>TOTAL</sub> NA ZONA SATURADA	41
4.3. EFEITO COSSOLVÊNCIA	57
<b>5. CONCLUSÕES</b>	<b>61</b>
<b>6. RECOMENDAÇÕES</b>	<b>63</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>65</b>
<b><i>ANEXO A – Dados para a construção das plumas em relação ao fluxo subterrâneo (vista aérea) do nível 2 m de profundidade.</i></b>	<b>75</b>
<b><i>ANEXO B – Dados utilizados para a elaboração das plumas em corte vertical</i></b>	<b>79</b>
<b><i>ANEXO C – Cálculo da massa dissolvida.</i></b>	<b>85</b>

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO

Diversas nações incluíram o etanol em suas matrizes energéticas com vários teores na mistura com a gasolina (entre 5 a 95% v/v) a fim de minimizar a utilização de combustíveis fósseis – as evidências dos danos ambientais causados pelo uso de combustíveis fósseis são irrefutáveis – a fim de reduzir as emissões de gases causadores do efeito estufa. Segundo consta no Plano Decenal de Expansão de Energia 2008/2017 do Ministério de Minas e Energia (MME, 2008), o etanol está sendo tratado como o combustível renovável mais viável no mercado mundial de combustíveis, para substituir a gasolina ou ser adicionado à mesma em curto prazo. Nesse sentido, porém, existe uma preocupação mundial com relação ao impacto de derramamentos no solo e possível contaminação do lençol freático por misturas de combustíveis compostas de gasolina e etanol.

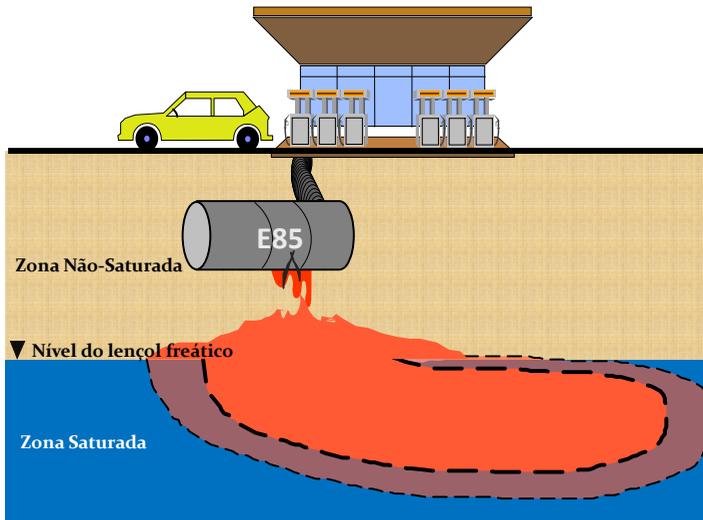
Pesquisas em laboratório e campo têm sido desenvolvidas para compreender os processos de dissolução e/ou degradação de misturas de combustíveis compostas de etanol e gasolina em solos e águas subterrâneas. As pesquisas, sejam em laboratório ou em campo, com diferentes teores de etanol, demonstram a retenção do etanol à franja capilar em caso de derramamentos de combustíveis na zona não saturada e concluem que o transporte preferencial do etanol e compostos BTEX se dá horizontalmente na franja capilar (STAFFORD *et al.*, 2009; SILLIMAN, 2002; CÁPIRO *et al.* 2007; MCDOWELL & POWERS, 2003, FREITAS, *et al.*, 2011; ADAM *et al.*, 2002; FREITAS & BAKER, 2011). É relevante destacar que os trabalhos mencionados acima, de laboratório ou campo, não consideraram a variação do nível de água (em tanques e colunas) ou do nível do lençol freático (em aquíferos) em suas abordagens. Todavia, em experimento de campo, FREITAS, *et al.*, (2011B) observou o transporte horizontal na franja capilar de etanol e hidrocarbonetos monoaromáticos pertencentes à gasolina com a variação do nível do lençol freático.

A variação do nível do lençol, causada principalmente pela recarga e/ou exploração da água subterrânea, influencia o transporte e migração de poluentes, sendo relevante a sua inclusão como variável na avaliação da migração de combustíveis, principalmente daqueles com

altos teores de etanol, dada a solubilidade deste composto em água e seu efeito cossolvência (CORSEUIL *et al.*, 2004).

A presente pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Remediação de Solos e Águas Subterrâneas (REMAS), da Universidade Federal de Santa Catarina em parceria com a PETROBRAS. Esta pesquisa é parte integrante de trabalhos que vem sendo desenvolvidos, há mais de dez anos, onde são investigadas a migração e biodegradação de combustíveis e biocombustíveis em contaminações subsuperficiais.

Este trabalho foi motivado pela escassez de estudos de campo que tratem da migração de combustíveis com alto teor de etanol, em condições dinâmicas do meio, onde são comuns variações do nível do lençol freático, nas quais é possível se supor a migração do etanol até a zona saturada. Para tal foi escolhido o combustível E85, mistura de 85% de etanol (anidro) e 15% de gasolina v/v, que é amplamente utilizado na Suécia e EUA e faz parte também da matriz energética de países como o Canadá, Irlanda e Holanda (MAXOL, 2008; BIOPACT, 2010; USDE, 2010) (Figura 1).



**Figura 1-** Derramamento de tanques de combustíveis de gasolina e etanol na zona não saturada do solo.

Considerando que as políticas de incentivo à produção e uso do etanol como combustível têm contribuído para a crescente inserção deste na matriz energética nacional e internacional, diversificando a matriz de insumos e reduzindo a dependência dos derivados de petróleo, se faz necessário o contínuo desenvolvimento de pesquisas para ajudar a promover o conhecimento sobre o processo de migração e os efeitos de uma mistura constituída de alto teor de etanol e gasolina, em casos de acidentes ambientais, onde ocasionará a contaminação do solo e, possivelmente, do lençol freático.

## 1.2. OBJETIVOS

### 1.2.1. Objetivo Geral

Estudar o transporte de etanol e compostos monoaromáticos do solo para a água subterrânea em experimento de campo.

### 1.2.2. Objetivos Específicos

- i) Analisar a influência da variação do nível do lençol freático na transferência de massa da mistura de combustíveis – etanol e gasolina – para a zona saturada;
- ii) Avaliar a ocorrência do efeito cosolvência do etanol na solubilidade dos compostos BTEX na zona saturada do solo.



## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICO-METODOLÓGICA

### 2.1. MISTURAS DE COMBUSTÍVEIS CONSTITUÍDAS DE ETANOL E GASOLINA

#### 2.1.1. Etanol

O etanol é um álcool de cadeia curta e com uma infinita solubilidade aquosa (composto hidrofílico). A infinita solubilidade em água é justificada pela sua estrutura molecular contendo hidroxilas que formam ligações de hidrogênio com a água ocasionando uma forte interação entre as moléculas (VOLLHARDT & SCHORE, 2004). O etanol tem recebido pouca atenção como um potencial contaminante em águas subterrâneas. Concentrações de etanol nas águas subterrâneas normalmente não são relatadas em sítios de vazamento de tanques de armazenamento de combustíveis porque o etanol é um contaminante não regulamentado, pois tem baixa toxicidade e baixa persistência sendo difícil detectá-lo em pequenas quantidades (ZHANG *et al.*, 2006). As propriedades físico-químicas do etanol são mostradas na Tabela 1.

**Tabela 1-** Propriedades físico-químicas do etanol.

PROPRIEDADES	ETANOL
Fórmula	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
Massa Molecular (g.mol <sup>-1</sup> )	46,05
Densidade relativa (a 20 °C, em mg.L <sup>-1</sup> )	0,79
Pressão de vapor (a 25° C, em mmHg) (a 100 °F, em KPa)	49-56,5 17
Ponto de Ebulição (°C)	78,5
Solubilidade em água (a 20 °C, em mg.L <sup>-1</sup> )	Infinita
Constante da Lei de Henry (adimensional)	2,10.10 <sup>-4</sup>
Log K <sub>oc</sub>	1,21
Log K <sub>ow</sub>	-0,16
Concentração máxima aprovada pela EPA	-----

Fonte: Malcolm Pirnie, Inc. (1998).

#### 2.1.2. Gasolina

A gasolina é um combustível constituído basicamente por hidrocarbonetos – compostos orgânicos que contém átomos de carbono e hidrogênio – sendo composta majoritariamente de parafinas com cadeias ramificadas e cicloparafinas (alcanos e cicloalcanos) hidrocarbonetos aromáticos e olefinas (alcenos) (MORRISON &

BOYD, 1992). A contaminação por gasolina está relacionada com hidrocarbonetos aromáticos, dentre os quais se destacam benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEXs). Em função dos BTEXs serem extremamente tóxicos à saúde humana e apresentarem toxicidade crônica mesmo em pequenas concentrações, podendo levar a lesões do sistema nervoso central, a legislação tem se tornado cada vez mais restritiva. No Brasil, os padrões de potabilidade estão previstos na Portaria Federal 518 (25.03.2004) do Ministério da Saúde, onde a concentração máxima permitida para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos são de 5  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , 170  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , 200  $\mu\text{g.L}^{-1}$  e 300  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente (BRASIL, 2004). O caráter hidrofóbico dos compostos pode ser avaliado através do coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ), sendo este, definido como a razão da concentração de um composto orgânico dissolvido entre o octanol e a água em equilíbrio (SCHWARZENBACH *et al.*, 2003). Desta forma, o  $K_{ow}$  descreve a tendência de partição de um composto entre uma fase orgânica e uma fase aquosa e quanto maior esta relação, maior a hidrofobicidade do composto. Um menor coeficiente de partição octanol-água implica em uma lenta absorção no solo e um transporte preferencial via água.

A Tabela 2 apresenta algumas propriedades físico-químicas dos BTEX, destacando a solubilidade em água do benzeno e tolueno e os correspondentes menores valores de  $K_{ow}$  em relação aos demais compostos monoaromáticos.

**Tabela 2** - Propriedades físico-químicas dos hidrocarbonetos monoaromáticos da gasolina.

COMPOSTO	FÓRMULA QUÍMICA	MASSA MOLECULAR ( $\text{g.mol}^{-1}$ )	SOLUBILIDADE EM ÁGUA (a 25 °C, em $\text{mg.L}^{-1}$ )	Log $K_{ow}$ a 25 °C
Benzeno	$\text{C}_6\text{H}_6$	78,1	1748	2,13
Tolueno	$\text{C}_7\text{H}_8$	92,2	556	2,69
Etilbenzeno	$\text{C}_8\text{H}_{10}$	106,2	168	3,13
o-xileno	$\text{C}_8\text{H}_{10}$	106,2	189	3,15
m-xileno	$\text{C}_8\text{H}_{10}$	106,2	161	3,20
p-xileno	$\text{C}_8\text{H}_{10}$	106,2	180	3,12

Fonte: Schwarzenbach *et al.* (2003).

## 2.2. MECANISMOS DE TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EM ÁGUA SUBTERRÂNEA

Os principais mecanismos associados ao transporte de contaminantes são: advecção, dispersão, sorção, volatilização e degradação.

A advecção é o principal mecanismo que controla o movimento dos contaminantes na subsuperfície, no qual a migração do soluto é consequência do movimento da água subterrânea. A advecção depende das propriedades do aquífero (porosidade efetiva, condutividade hidráulica, gradiente hidráulico) e é independente das propriedades dos contaminantes. É o processo mais importante na migração de contaminantes em subsuperfície (BEDIENT *et al.*, 1994).

A dispersão produzida pelas variações de velocidade que ocorrem ao nível microscópico, dentro do espaço poroso, é chamada de dispersão mecânica. A dispersão, notadamente transversal, que ocorre na ausência de movimento ou sob velocidades muito baixas, é atribuída à difusão molecular, produzida pelo movimento aleatório das moléculas em um fluido, das zonas de alta concentração para as zonas de baixa concentração. O termo dispersão hidrodinâmica é utilizado para descrever a dispersão resultante dos dois fenômenos (FEITOSA *et al.*, 2008).

A sorção refere-se à troca de moléculas e íons entre a fase sólida e a fase líquida. O termo considera a adsorção e a dessorção. Adsorção é a fixação de moléculas e íons do soluto para o material rochoso. Adsorção produz um decréscimo da concentração do soluto ou, equivalentemente causa um retardo no transporte do contaminante comparado com o movimento da água. Dessorção é a liberação de moléculas e íons da fase sólida para o meio (DELLEUR, 1999).

A volatilização é um processo de difusão pelo qual uma substância passa da sua fase líquida ou sólida para a gasosa, onde sua concentração é inicialmente baixa. A quantidade da substância que passa para a fase gasosa depende de sua pressão de vapor, que é uma propriedade física característica. A volatilização ocorre continuamente até que a pressão parcial da mesma nesta fase seja igual à sua pressão de vapor. A volatilização de uma substância a partir da água ou do solo pode ser estimada com base na lei de Henry, que determina que, na

condição de equilíbrio, existe uma relação linear entre a pressão parcial da mesma na fase gasosa imediatamente acima do líquido e a sua fração molar dissolvida no líquido (SCHWARZENBACH *et al.*, 2003).

### 2.3. COMPORTAMENTO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS HIDROFÓBICOS E EFEITOS DO ETANOL

A concentração dos compostos orgânicos do NAPL (líquido de fase não aquosa) em água irá depender de suas solubilidades em água e do tempo de contato do NAPL com a água. Os compostos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) e outros compostos orgânicos hidrofóbicos (COHs) seguem o comportamento de solução ideal ao considerarmos a gasolina como uma mistura ideal de duas fases em equilíbrio, sendo assim, a lei de Raoult que descreve o comportamento de solutos em uma mistura ideal de duas fases em equilíbrio, é normalmente usada para estimar a concentração de equilíbrio:

$$S_w = X_i \gamma_i S_i^w \quad (1)$$

Onde  $S_w$  é a solubilidade aquosa (concentração de equilíbrio),  $X_i$  é fração molar do composto na fase orgânica,  $\gamma_i$  é o coeficiente de atividade do composto na fase orgânica, — e  $S_i^w$  é a solubilidade do composto puro em água. Para hidrocarbonetos de petróleo, o  $\gamma_i$  é unitário desde que as interações entre os compostos de estruturas químicas similares sejam insignificantes. A fração molar de um composto  $i$  ( $X_i$ ) é dada pela razão do número de mols do composto  $i$  ( $\eta_i$ ) pelo número de mols total ( $\eta_t$ ), isto é, o número de mols de todos os compostos presentes na mistura.

$$X_i = \frac{\eta_i}{\eta_t} \quad (2)$$

Em misturas de etanol e gasolina, o etanol é o componente dominante dissolvido próximo à área da fonte, já que os demais componentes da gasolina são pouco solúveis em água (CHEN *et al.*, 2008). O etanol interfere na solubilidade e, por conseguinte, na mobilidade dos hidrocarbonetos em água (GROVES, 1988). Este fato se justifica pela redução da tensão interfacial (maior interação das moléculas dos compostos que constituem a gasolina com a água) quanto pela sua partição preferencial para a fase aquosa. Desta forma, obtém-se um aumento da solubilidade dos compostos da gasolina em água devido

ao efeito cossolvência (HEERMANN & POWERS, 1998), assim como da viscosidade na mistura etanol-gasolina. Ambos auxiliam na solubilidade dos hidrocarbonetos e facilitam seu transporte em água (LEE, 2008). A principal consequência do efeito cossolvência é a possibilidade do aumento da magnitude da contaminação pelo aumento da concentração dos contaminantes na água (CORSEUIL *et al.*, 2004). A maioria dos estudos sobre os efeitos da cossolvência concentraram-se no aumento na solubilidade dos compostos BTEX em presença de etanol (RUBINO & YALKOWSKY, 1987; BANERJEE & YALKOWSKY, 1988; GROVES, 1988; HEERMANN & POWERS, 1998; FERNANDES & CORSEUIL, 1999; CORSEUIL *et al.*, 2004; LEE, 2007; CHEN *et al.*, 2008).

Assim, no caso de misturas de gasolina e etanol, a presença de altas concentrações de etanol na fase aquosa torna a lei de Raoult inadequada para calcular as concentrações aquosas dos COHs porque a mesma não considera a separação de fases e efeitos potenciais do cossolvente na cinética de transferência de massa. Para a determinação do efeito cossolvência podem ser usadas relações empíricas baseadas em medidas experimentais para determinar a distribuição dos COHs entre as duas fases (modelo log-linear) ou uma relação termodinâmica para estimar os coeficientes de atividades (modelo UNIFAC – *Universal Functional-Group Activity Coefficients*) (HEERMANN & POWERS, 1998).

A equação abaixo (modelo log-linear) expressa a relação da solubilidade de COHs em mistura de cossolvente-água ( $S_m$ ) e água pura ( $S_w$ ), dada por Yalkowsky & Rosemann (1981):

$$\log S_m = \log S_w + \sigma f \quad (3)$$

Onde:  $S_m$  é a solubilidade do soluto na mistura cossolvente-água;  $S_w$  é solubilidade do composto orgânico hidrofóbico na água pura;  $f$  = fração volumétrica do cossolvente;  $\sigma$  é a capacidade de cossolvência, isto é, a medida da capacidade relativa do cossolvente em solubilizar os compostos orgânicos hidrofóbicos (energia de cossolvência).

Para Banerjee & Yalkowsky (1988), em frações do cossolvente ( $f$ ) de 0,1-0,2, a relação entre solubilidade e cossolvente pode apresentar comportamento linear:

$$S_m = S_w + \sigma f \quad (4)$$

A capacidade de cossolvência ( $\sigma$ ) pode ser determinada a partir do coeficiente de partição octanol-água, conforme equação 5.

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

Onde:  $a$  e  $b$  são constantes empíricas que dependem da classe do composto aromático;  $K_{ow}$  é o coeficiente de partição octanol-água (YALKOWSKY & ROSEMAN, 1981). As constantes empíricas obtidas para compostos aromáticos estão descritos na equação abaixo (CORSEUIL *et al.*, 2004):

$$\sigma = 0,76 \log k_{ow} - 0,83 \quad (6)$$

A estimativa da fração volumétrica, variável da equação 3, é apresentada a seguir. Em experimentos de laboratório, é possível estimar a fração volumétrica de etanol na fase aquosa (HEERMANN & POWERS, 1998):

$$f = \left[ \frac{\frac{V^o}{V^w} f_{in}^o \rho_{et}}{\frac{V^o}{V^w} f_{in}^o \rho_{et} + \rho_w} \right] \frac{\rho_m}{\rho_{et}} \quad (7)$$

Onde,

$f$  = fração volumétrica de etanol;

$V^o$  = volume inicial de combustível;

$V^w$  = volume inicial de água;

$f_{in}^o$  = fração volumétrica de etanol na gasolina;

$\rho_{et}$  = densidade do etanol;

$\rho_w$  = densidade da água;

$\rho^m$  = densidade de cossolvência da mistura em equilíbrio.

Sabendo-se que:

$$P^m = 0,0967 W_{et}^4 - 0,1690 W_{et}^3 + 0,0023 W_{et}^2 - 0,1351 W_{et} + 0,9982$$

Onde,  $W_{et}$  é dado pela quantidade em colchetes da equação (7).

Para ambientes naturais, onde o volume de água do sistema não é conhecido, a utilização da equação (7) para o cálculo da fração volumétrica do etanol não é recomendada. Uma equação simplificada para calcular a fração de volume de etanol ( $f$ ) em água pode ser utilizada (ZOBY, 2006), a qual foi utilizada neste trabalho:

$$f = \frac{C_e}{10000 \times \rho_e} \quad (8)$$

Onde,

$f$  = fração volumétrica de etanol;

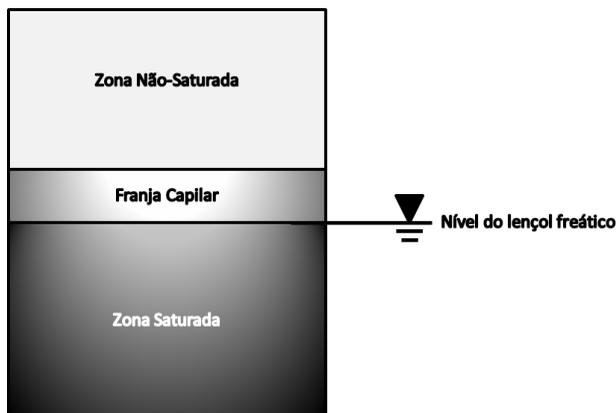
$\rho_e$  = densidade do etanol ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$C_e$  = concentração de etanol em água ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

Considerando o trabalho de Cápiro *et al* (2007), realizado em tanques de areia com E95, o valor máximo da fração volumétrica obtida foi de 1,27%, relacionado à concentração de etanol dissolvida de 10.000  $\text{mg.L}^{-1}$ . Para o trabalho de campo de Zhang *et al* (2006), com E100 em um aquífero de areia e cascalho, a fração volumétrica foi de 0,024% para a maior concentração de etanol detectada (190  $\text{mg.L}^{-1}$ ). Por último, numa liberação de E95 (FREITAS *et al.*, 2011) em um aquífero arenoso, a fração volumétrica foi 1,62% para a concentração máxima de etanol (12.762  $\text{mg.L}^{-1}$ ). Os autores dos trabalhos citados concluíram que nenhuma das concentrações relatadas ocasionou o efeito cossolvência, baseando a sua afirmação na fração volumétrica do etanol na fase aquosa que foi inferior a 10%, conforme já relatado por Corseuil *et al.* (2004).

## 2.4. TRANSPORTE DE CONTAMINANTES EM DERRAMAMENTOS DE MISTURAS DE COMBUSTÍVEIS NO SOLO

Em casos de derramamentos de misturas de combustíveis no solo, o processo de transporte se inicia por meio da infiltração do combustível na zona não saturada em resposta a forças gravitacionais até que ele atinja a franja capilar, onde então acontecerá a sua difusão. Na franja capilar, passarão a atuar a força gravitacional e as forças capilares; posteriormente, o combustível migrará para a zona saturada (EPA, 1996). Conforme Figura 2 é possível verificar a distribuição vertical da água no solo: zona não saturada (zona de aeração), franja capilar ou zona capilar (pertencente à zona não saturada) e zona saturada. A zona não saturada estende-se desde a superfície do solo até a parte superior da franja capilar, onde os poros estão preenchidos com água e ar. A água na zona não saturada está sob pressão negativa (relativa à pressão atmosférica) devido à tensão superficial entre ela e o material geológico. A zona saturada fica situada abaixo da superfície freática e nela todos os poros geológicos estão preenchidos com água (FEITOSA, 2009; CLEARY, 2007).



**Figura 2** - Distribuição vertical de água no solo.

Na migração de contaminantes provenientes de derramamentos de misturas de combustíveis através do solo, os hidrocarbonetos monoaromáticos podem estar presentes em fases distintas (EPA, 1996):

- Fase Livre ou NAPL (*Non Aqueous Phase Liquid*): é constituída por compostos imiscíveis de densidade relativa inferior a da água com tendência à fluatibilidade no topo do lençol freático.

- Fase Adsorvida: é considerada como sendo o conjunto de contaminantes orgânicos retidos à superfície ou estrutura dos minerais constituintes do solo e do aquífero, localizados acima ou abaixo da superfície freática.

- Fase Residual: é definida como o conjunto de gotas desconectadas do NAPL e que formam uma fase descontínua e estática no meio físico.

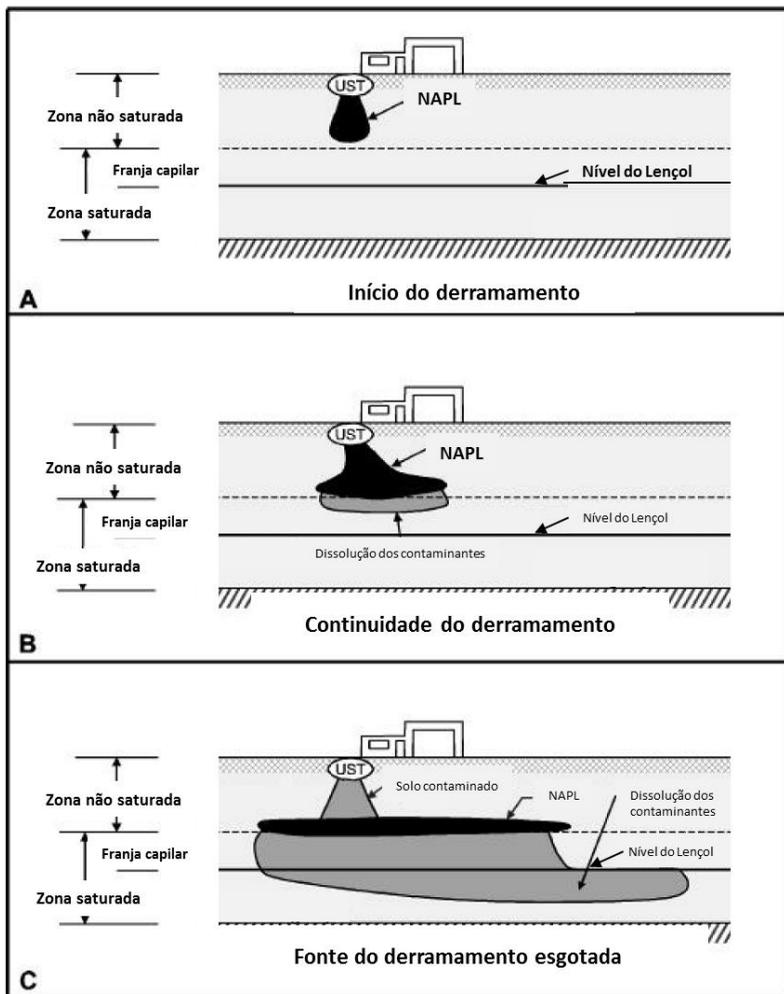
- Fase de Vapor: é caracterizada pela transferência de alguns compostos orgânicos voláteis por volatilização da fase líquida para os poros vazios do material geológico. Os hidrocarbonetos da fase de vapor são muito mais móveis e podem migrar relativamente a grandes distâncias ao longo de caminhos de fluxo preferenciais como fraturas, juntas, camadas de areia e linhas de utilidades subterrâneas;

- Fase Dissolvida: é a transferência de massa de hidrocarbonetos de maior solubilidade para a água. A quantidade de produto que se dissolve depende essencialmente da solubilidade dos constituintes dos hidrocarbonetos e do grau de mistura entre a fase livre e a água subterrânea. Esta fase representa a mais importante fonte de dispersão do meio físico.

Quando ocorre um derramamento em subsuperfície de um líquido de fase não aquosa mais leve que a água (LNAPL), o combustível (por exemplo, a gasolina) tende a migrar verticalmente, infiltrando-se na zona não saturada até atingir a zona saturada. Durante este percurso, que é controlado basicamente pelos processos de advecção e difusão, os diversos componentes do combustível particionam em diferentes tempos para as fases sólida, líquida e gasosa e estão sujeitos à biodegradação. Uma fração da mistura volatiliza-se e é transferida à atmosfera; outra é retida nos espaços vazios dos poros na zona não saturada, por forças capilares, como uma saturação residual; uma terceira fração fica aderida à matéria orgânica existente no meio ou à superfície dos minerais; e, por último, outra fração migra o suficiente para chegar à água subterrânea, tornando-se uma ameaça em potencial para a saúde pública (FERREIRA, 2000).

#### **2.4.1. Fatores de Influência na migração de combustíveis da zona não saturada para a zona saturada**

O volume de gasolina liberado e a profundidade do lençol freático influenciam na migração de combustíveis através da subsuperfície (MCDOWELL & POWERS, 2003). Se o volume de hidrocarbonetos de petróleo liberado na subsuperfície é pequeno em relação à capacidade de retenção do solo, os hidrocarbonetos tendem a ficar retidos sobre partículas de solo e essencialmente toda a massa vai ser imobilizada (Quadro A da Figura 3). Para os hidrocarbonetos de petróleo atingirem o nível do lençol freático, o volume de liberação deve ser suficiente para superar a capacidade de retenção do solo entre o ponto de lançamento e do lençol freático (EPA, 1996). No quadro B da Figura 3, o volume da liberação é suficiente para que o produto livre se acumule e mova-se até a franja capilar. No quadro C da Figura 3, já não há mais fase livre na zona não saturada e o produto livre desloca-se lateralmente na franja capilar e uma pluma de contaminantes dissolvidos migra à jusante para a zona saturada.

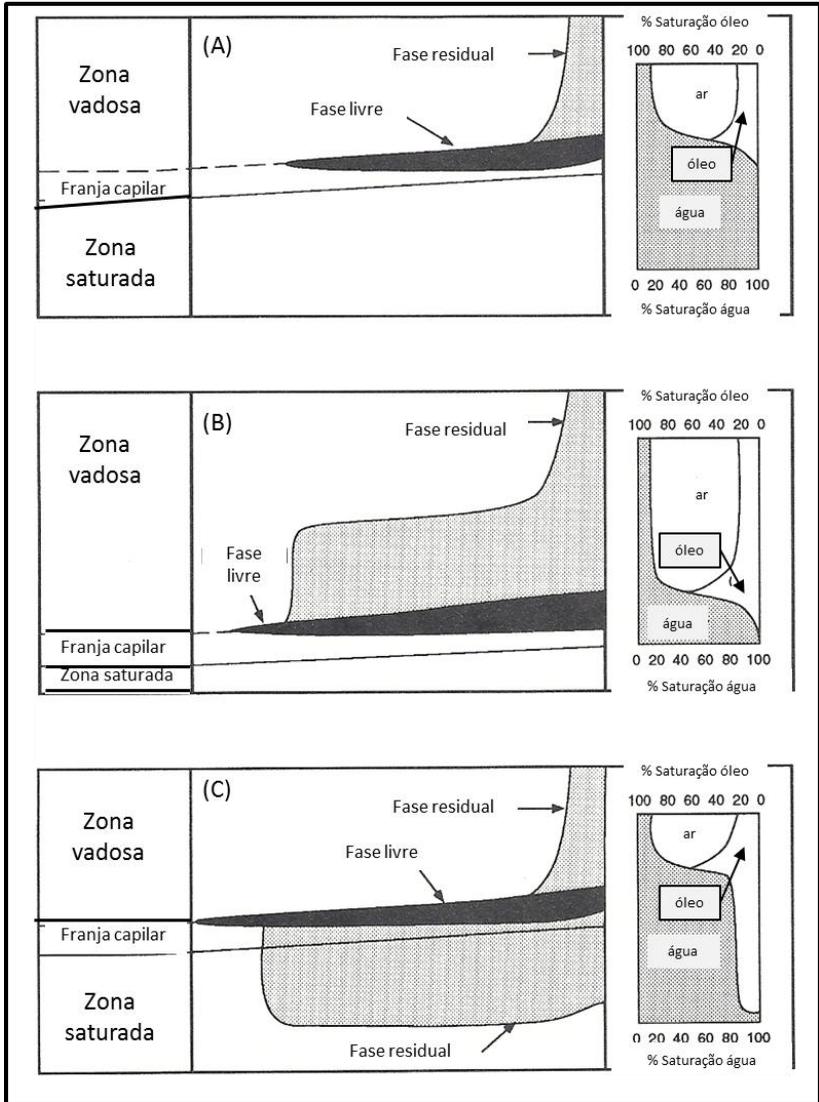


**Figura 3** - Etapas de um derramamento de combustível de um tanque de armazenamento subterrâneo.  
 Fonte: EPA (1996).

O nível do lençol freático é outra variável a ser considerada ao estudarmos a migração de combustíveis através da zona não saturada. Com as flutuações sazonais do nível do lençol freático devido à recarga pela chuva, ou em função de bombeamento locais, poderá ocorrer um espalhamento vertical proporcional à variação do nível do lençol freático (VOUDRIAS *et al.*, 1994). A variação do nível do lençol

freático afeta a distribuição de LNAPL na zona não saturada e saturada (Figura 4) (BEDIENT *et al.* 1994). Se a fase-livre de um LNAPL está presente na zona não saturada e ocorre um movimento descendente no nível do lençol freático (Figura 4b), ocasionará uma diminuição da camada flutuante do LNAPL e ficará uma fonte de LNAPL residual na zona não saturada. Em contrapartida, se ocorre um movimento ascendente no nível do lençol freático (Figura 4c), irá aumentar a zona que contém hidrocarbonetos residuais, aumentando assim a concentração de matéria orgânica dissolvida. A variação da saturação (água, ar e óleo) das camadas (zona vadosa, franja capilar e zona saturada) durante o movimento ascendente e descendente do lençol é representada do lado direito da Figura 4. (BEDIENT *et al.* 1994).

Por último, conforme Mercer & Cohen (1990), a flutuação do nível d'água é um dos fatores que governam a migração, a distribuição e a persistência em subsuperfície, juntamente com a taxa de liberação dos contaminantes, a litologia local, a permeabilidade do solo, a porosidade, a pressão do fluido acima e abaixo do nível d'água.

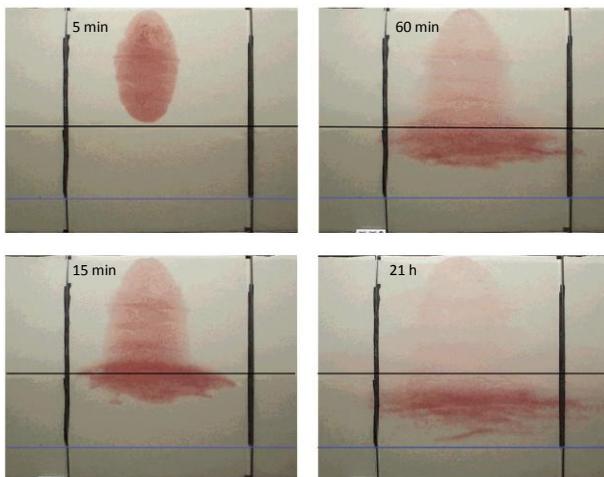


**Figura 4** - Efeito do decaimento e aumento do nível do lençol freático na distribuição de fases móveis e residual de um LNAPL.  
 Fonte: Bedient *et al.* (1994).

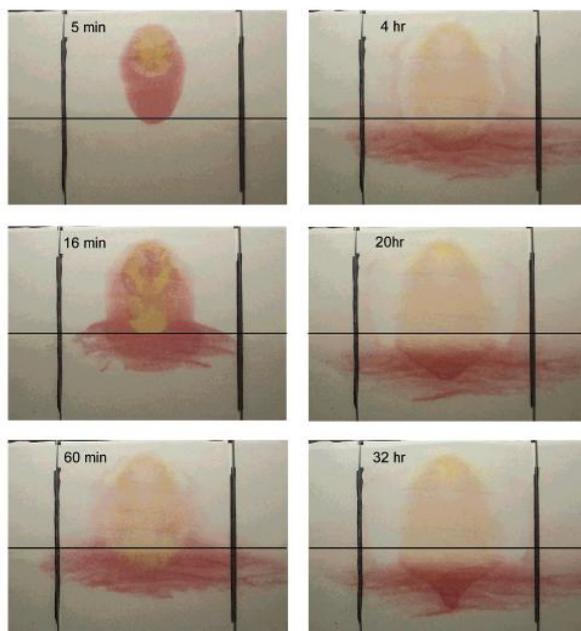
#### **2.4.2. Estudos de laboratório e campo da migração de misturas de etanol e gasolina**

Vários estudos experimentais, sejam em laboratório ou em campo, têm sido reportados na literatura constatando a retenção do etanol à franja capilar. É relevante destacar que, em sua grande maioria, os trabalhos mencionados foram realizados sem que houvesse a variação do nível de água na utilização de tanques e colunas e sem a variação do nível do lençol freático no caso do estudo em aquífero. Outra questão a ser dita é que todas as pesquisas realizadas, até o presente momento, foram realizadas em países de clima temperado, sendo esta, a primeira pesquisa realizada no Brasil.

McDowell & Powers (2001), em experimentos de laboratório de uma dimensão (1-D) em coluna de areia, e de duas dimensões (2-D) em tanque de areia, examinaram a infiltração, migração e distribuição da gasolina com 10% em volume de etanol através da zona não saturada do solo em relação à gasolina pura. Nestes experimentos, a profundidade do nível de água foi mantida constante e foi observado que mais de 99% do etanol ficou retido na zona não saturada e a gasolina migrou para a franja capilar, e no caso do experimento 2-D houve a expansão lateral através do tanque. A Figura 5 é a representação de um derramamento de gasolina em séries temporais. A linha azul representa o nível do lençol freático e a linha preta representa a altura inicial da franja capilar em todas as fotos. A Figura 6 é a representação de um derramamento de gasolina e etanol em séries temporais; sendo a distribuição de gasolina (vermelho) e etanol (amarelo) em um derramamento de 600 mL de gasool (gasolina + etanol). A linha preta representa a altura inicial da franja capilar em todas as fotos. O lençol freático está localizado, aproximadamente, na parte inferior de cada foto.

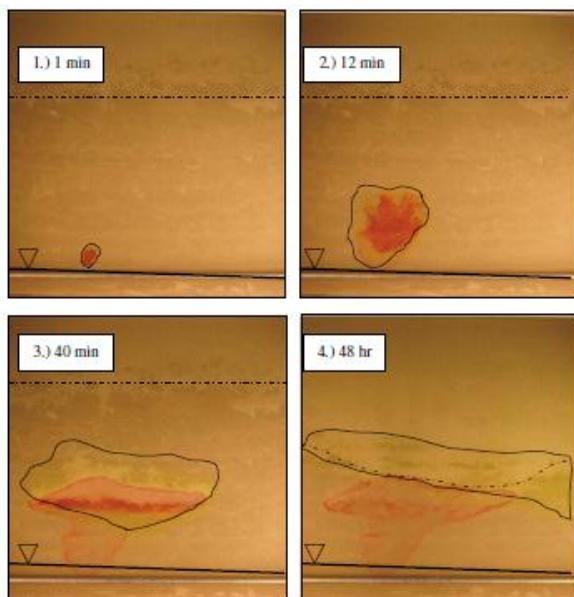


**Figura 5** - Representação de um derramamento de gasolina em séries temporais.  
Fonte: McDowell&Powers (2003).



**Figura 6** - Representação de um derramamento de gasolina e etanol em séries temporais.  
Fonte: McDowell&Powers (2003).

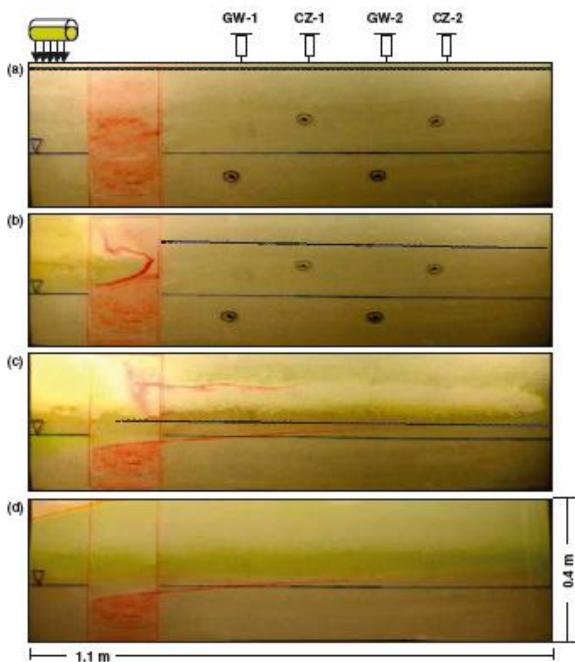
Cápiro *et al* (2007) realizaram experimentos, em escala de bancada e escala piloto, com E95% (95%v de etanol e 5%v de gasolina). No experimento em escala de bancada, foi utilizado 0,6 L de E95 e para acompanhamento dos processos foram acrescentados concomitantemente dois corantes: O corante hidrofóbico, Sudan – IV, utilizado para visualizar a migração do líquido de fase não aquosa (NAPL) e outro, um hidrofílico, fluoresceína, empregado para visualizar a migração do etanol. Desta forma, foi constatada a formação e migração de NAPL residual na franja capilar e a migração do etanol limitada apenas à zona capilar (Figura 7). Nesta figura, é demonstrada a liberação de E95 em escala de bancada; a linha sólida representa o contorno externo do corante fluoresceína e a linha pontilhada representa o topo da franja capilar. No experimento realizado em tanques de areia de fluxo contínuo, onde 76 L de E95 foi liberado na zona não saturada do tanque, foi observada a formação de NAPL residual na franja capilar e a migração do etanol foi limitada à franja capilar.



**Figura 7**–Estudo da liberação de E95 em escala de bancada.  
FONTE: Cápiro *et al* (2007).

Stafford *et al* (2009), em experimentos de escala de bancada e piloto, estudaram a liberação de etanol anidro (E100) sobre uma camada

de NAPL residual pré-existente na zona não saturada do solo. Neste trabalho foi observada a predominância de movimento horizontal do etanol, na franja capilar, a redistribuição do NAPL e sua migração abaixo do nível de água (Figura 8). A região vermelha corresponde ao corante Sudan IV com a fase NAPL e a região amarela corresponde ao corante fluoresceína com etanol concentrado. O experimento, em escala de bancada, é apresentado em 4 (quatro fases): (a) 15 dias após a colocação da fonte de NAPL e 5 dias após a introdução do corante; (b) 1,5 h após a injeção de etanol, demonstrando a dissolução do NAPL frente ao etanol; (c) 12 h após o início da injeção de etanol e (d) 100 dias após o lançamento etanol. O etanol ficou retido à franja capilar e o NAPL migrou para a zona saturada.



**Figura 8** - Redistribuição de NAPL residual após o lançamento do E100 em um experimento em escala de bancada.

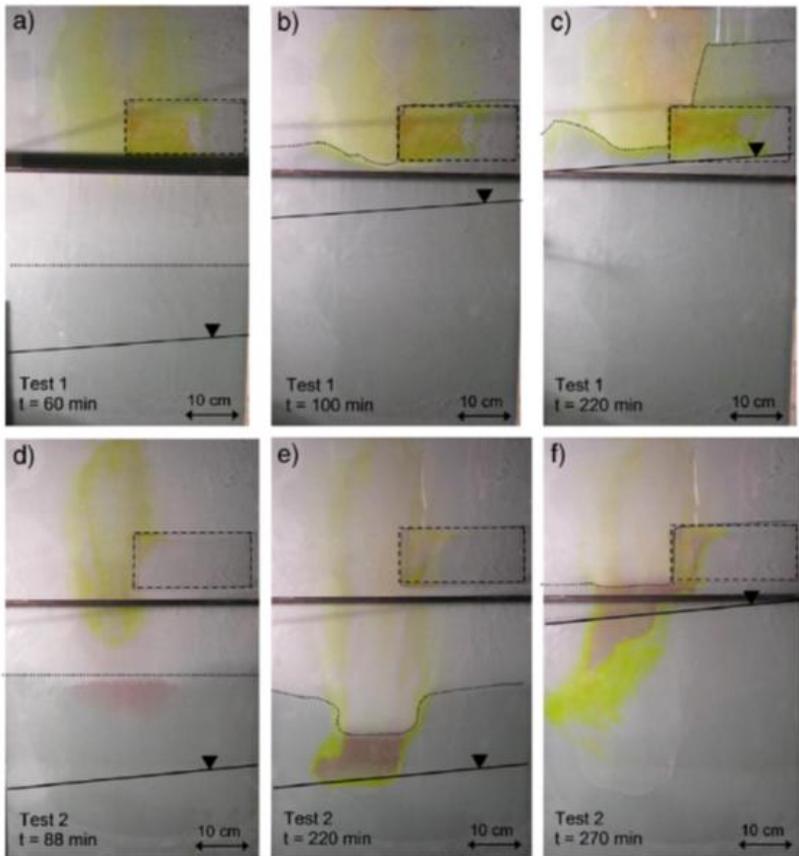
FONTE: Stafford *et al* (2009).

FREITAS & BAKER (2011) avaliaram dois lançamentos de misturas de combustíveis compostas de etanol (10% e 95% v/v) e gasolina na zona não saturada de um aquífero. O primeiro lançamento

foi de 200 L de gasolina com 10%v de etanol, 4,5%v de MTBE e o restante gasolina. O segundo lançamento, realizado um ano após o primeiro, utilizou 184 L de E95, 95% v de etanol, e o restante da mistura (5%v) constituída dos seguintes compostos: 82%v de hexano, 11%v de fluorobenzeno (FB) e 7%v de 4-bromo-fluorobenzeno (4-BFB). Este estudo foi o primeiro experimento de campo a abordar o transporte de compostos orgânicos na franja capilar seguida de derramamento de combustível e concluiu que ocorreu transporte lateral do etanol e dos hidrocarbonetos na franja capilar.

FREITAS *et al* (2011), analisaram dois testes (laboratório e campo) de misturas de combustíveis compostas de etanol e gasolina na zona não saturada do solo. Foram realizados dois ensaios de laboratório, onde a primeira simulação foi de um derramamento de etanol puro e a segunda, foi de um derramamento de E10 seguida por um vazamento de etanol. Para permitir a visualização, em ambos os ensaios o etanol foi tingido com o corante fluoresceína e a gasolina tingida com o corante *Oil-Red-O* (Figura 9).

Segundo os autores, a retenção de etanol na zona não saturada foi claramente vista nos ensaios de laboratório, evidenciada pela cor verde forte acima do topo da franja capilar em ambos os testes (Fig. 3a e d) e afirmam que a preferencial retenção de etanol na lente de baixa permeabilidade é devido à sua maior retenção de água, pois o etanol é completamente miscível com água. Assim, uma massa maior de etanol é retida onde o conteúdo de água é maior. Os resultados mostraram quatro recuperações de etanol de 1% no final do primeiro ensaio e aproximadamente 10% de recuperação no final do segundo ensaio e, concluem que as oscilações do lençol freático foram capazes de mobilizar apenas uma pequena fração de etanol. No teste de campo, avaliando a liberação de 184 L de E95, na zona não saturada do solo, foi constatado o transporte horizontal do etanol na franja capilar.



**Figura 9** - Ensaios de laboratório: Primeira simulação (a até c) e segunda simulação (d até f). Linha contínua representa a posição do lençol freático e a linha pontilhada é a franja capilar estimada. Retângulo em linhas tracejadas indica a posição da camada de baixa permeabilidade.  
 FONTE: Freitas *et al* (2011B).

Em teste de campo, Freitas *et al* (2011) estudaram uma liberação controlada de 200 L de E10 (gasolina API 91-01 com 10% de etanol e 4,5% MTBE) realizada no aquífero de Borden (Canadá), onde o nível do lençol freático teve uma variação máxima de 20 cm. As maiores concentrações foram detectadas acima do lençol freático, indicando que o transporte horizontal na franja capilar foi significativo.



### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1. LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

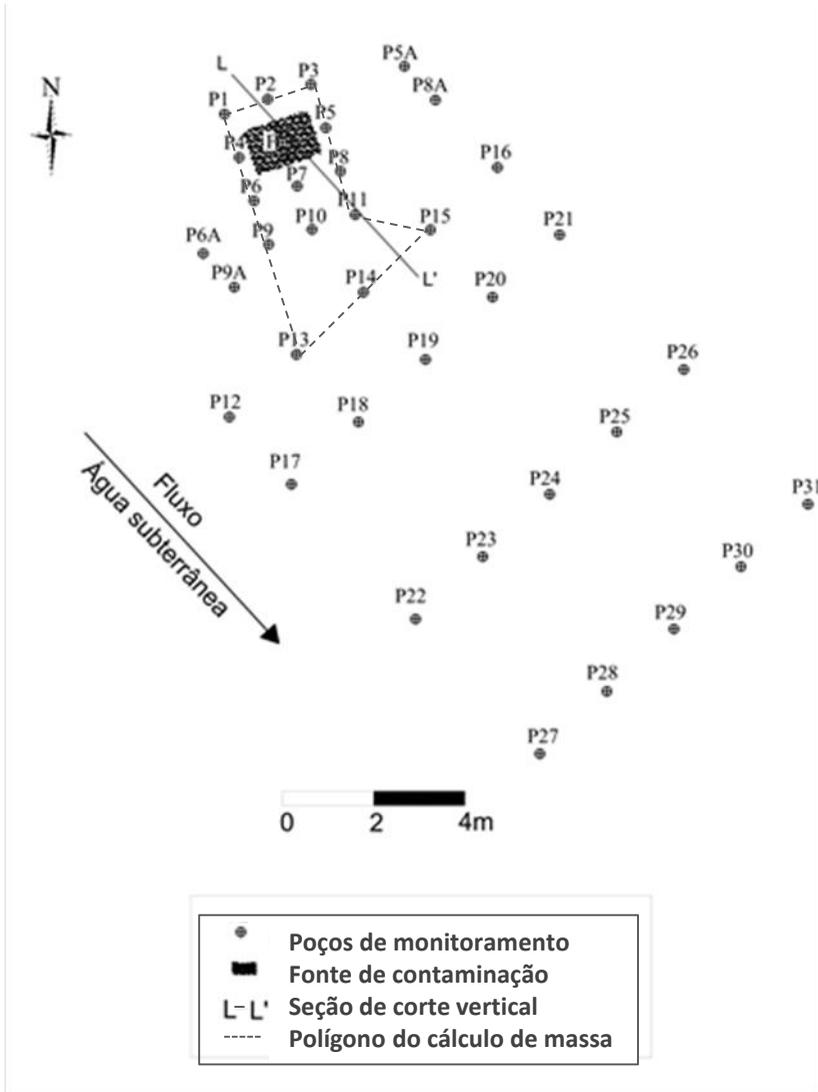
A área experimental onde ocorreu a liberação controlada de 200L de E85 está situada na Fazenda da Ressacada, localizada no sul do município de Florianópolis, na região da Tapera, próxima ao Aeroporto Hercílio Luz (Figura 10).



**Figura 10** - Localização da Área Experimental E85.

### 3.2. CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL DA ÁREA

A área experimental é constituída de uma área de aproximadamente 105 m<sup>2</sup> – 13 m de comprimento e 8 m de largura – e 36 poços de monitoramento instalados na direção do fluxo da água subterrânea (Figura 11). O método utilizado para a perfuração dos poços foi o método de percussão de jato d'água, o qual consiste no uso de uma bomba centrífuga em um poço piezométrico com capacidade de vazão suficiente para manter o jato de água para a perfuração (MONTEIRO RAMOS, 2010). Este método foi escolhido devido à característica litológica do solo da área experimental, onde predomina a areia fina com homogeneidade em seus sedimentos. Foi utilizado gerador elétrico, bomba centrífuga de ½ HP, canos de PVC (40 mm de diâmetro e 6 m de comprimento) e mangueiras de polietileno para a construção dos poços. Os poços foram protegidos externamente à exposição solar através de coberturas de tubo de PVC de 2". Os 36 poços de monitoramento são multiníveis com os seguintes níveis de profundidade: 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0 m em relação à cota do terreno e foram etiquetados com diferentes cores (Figura 12). Após a construção dos poços, a área experimental foi coberta com uma lona plástica e pedrisco e, portanto, não houve recarga na área de lançamento. O nível do lençol freático estava em 1,60 m abaixo da superfície do solo no momento da liberação do combustível.



**Figura 11** - Mapa da Área Experimental E85.



**Figura 12** - Mangueiras etiquetadas com diferentes cores para a identificação dos diferentes níveis de profundidade.

### 3.3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA EXPERIMENTAL

A área experimental está localizada na Fazenda da Experimental da Ressacada (UFSC) na cidade de Florianópolis (SC), (Latitude: 27° 30'S, Longitude: 48° 30'W). Esta área é caracterizada por clima mesotérmico, temperatura média anual de 21 °C e precipitação anual de 1600 mm (CORSEUIL, *et al.* 2011).

#### 3.3.1. Caracterização hidrogeológica

A Fazenda Experimental da Ressacada é composta por aquífero livre, onde o escoamento da água subterrânea ocorre em várias direções, devido à presença de águas superficiais e áreas de drenagem que servem como área de descarga do aquífero (LAGE, 2005). A porosidade efetiva ( $n_e$ ) do solo saturado foi quantificada em 20%, análise realizada no Laboratório de Solos da Universidade Federal de Santa Catarina (FERNANDES, 2002). A precipitação próxima à área experimental durante o período deste estudo, de setembro a dezembro de 2010, foi de 436 mm conforme o monitoramento da Base Aérea de Florianópolis. O monitoramento do nível do lençol foi realizado por meio de piezômetros, instalados na área (Figura 13). O sentido e direção do fluxo da água subterrânea foram determinados por meio dos piezômetros PM01; PM02; PM03; PM04; PM18; PE01; PE02; PE03 e PZ08 (Figura 13). Além disso, o brometo foi utilizado em campo como traçador já que é um composto recalcitrante para o acompanhamento do fluxo

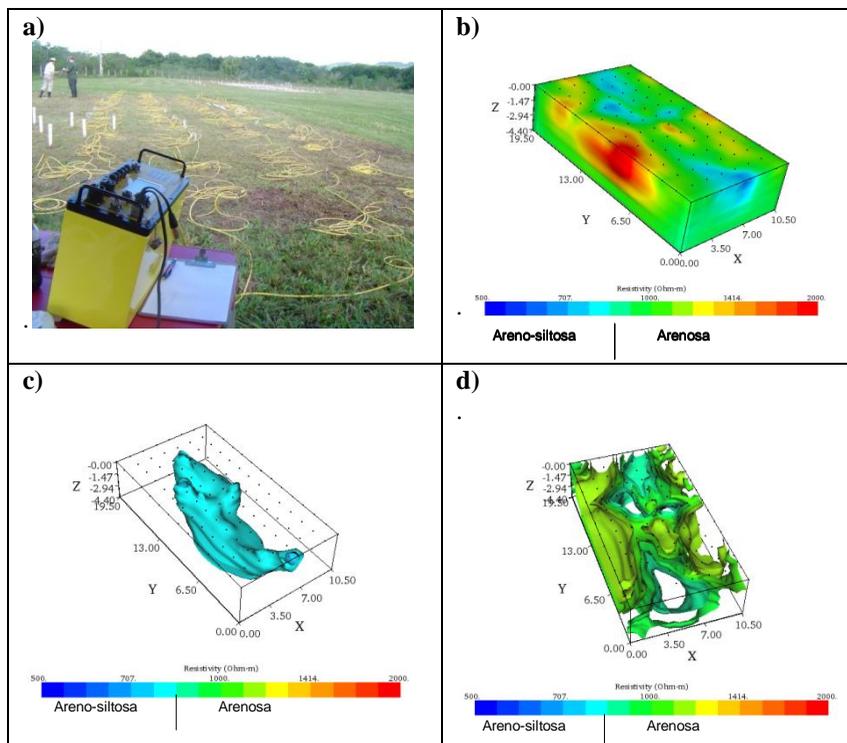
subterrâneo. A velocidade da água subterrânea na referida área varia entre 5,2 a 6,2 m.ano<sup>-1</sup> (Costa, 2008).



**Figura 13** - Piezômetros utilizados para analisar a variação do nível do lençol freático.

O perfil litológico do solo foi realizado em abril de 2010 pela equipe do Prof. Dr. Chang Hung Kiang do Departamento de Geologia Aplicada da Universidade Estadual Paulista (UNESP) de Rio Claro (SP). Este levantamento geofísico foi executado por meio do método da eletrorresistividade, que consiste na introdução de uma corrente elétrica no subsolo para o cálculo das resistividades dos materiais geológicos em diferentes profundidades. Através deste levantamento foram obtidos valores de resistividade entre 500 a 2000  $\Omega$ .m para área experimental do E85, ou seja, trata-se de um meio arenoso. Os intervalos mais altos de resistividade (1000 a 2000  $\Omega$ .m) se referem a sedimentos arenosos com

elevada granulometria e os valores menores que  $1000 \Omega.m$ , à presença de sedimentos de baixa granulometria ou com matriz argilosa. Nos mapas de levantamento geofísico foi possível observar as constatações descritas acima, bem como verificar que após 1,5 m os valores de resistividade diminuem, pois os sedimentos estão totalmente saturados, ou seja, abaixo do nível do lençol freático (Figura 14).



**Figura 14 -** (a) Levantamento geofísico na Área Experimental do E85 através do método da eletrorresistividade; (b) Imageamento 3D da área do E85, com valores de resistividade entre  $500$  e  $2000 \Omega.m$ ; (c) Mapa de contorno de valores de resistividade inferiores a  $850 \Omega.m$ ; (d) Mapa de contorno de valores de resistividade maiores que  $850 \Omega.m$  e inferiores a  $1190 \Omega.m$

Fonte: Departamento de Geologia Aplicada da Universidade Estadual Paulista (UNESP) de Rio Claro (SP).

### 3.3.2. Caracterização geoquímica e hidroquímica

As caracterizações geoquímicas e hidroquímicas da área experimental foram realizadas antes da liberação do E85. Na zona não saturada, foram coletadas amostras de solo em três regiões da área experimental – região da fonte, região próxima ao poço P5 e região próxima ao poço P4 (Figura 11) – e analisadas no Laboratório Físico-Químico e Biológico da Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina (CIDASC). Em média, foram coletados 500 g para cada amostra em quatro diferentes profundidades (0,2; 0,5; 1,0 e 1,5). As análises revelaram que se trata de um solo com baixo teor de carbono orgânico (0,5%), sendo esta, uma grandeza importante pra avaliar a interação do contaminante com a matéria orgânica do solo.

A caracterização da água subterrânea – amostras coletadas de água subterrânea na zona saturada, nas profundidades 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0 – está descrita na Tabela 3, onde os valores medidos representam a faixa de valores analisados em campo.

**Tabela 3** - Caracterização da água subterrânea.

<b>Variáveis</b>	<b>Valores medidos</b>
Temperatura (°C)	20 – 25
pH	3 – 4,5
Potencial Redox (mV)	100 – 280
O <sub>2</sub> dissolvido (mg.L <sup>-1</sup> )	2 – 6
Condutividade (μS.cm <sup>-1</sup> )	150
Brometo (mg.L <sup>-1</sup> )	0,03 – 0,09

### 3.4. LIBERAÇÃO DA MISTURA E85

Em 08 de setembro de 2010, através de uma cavidade de 1,0 m de comprimento x 1,5 m de largura x 0,25 m de profundidade (27°40'S, 48°31'W) foram liberados 200 L de E85 (85%v etanol anidro e 15%v gasolina), sendo estes, fornecidos pela PETROBRAS/UN-REPAR. Antes da liberação do E85 foi adicionada uma solução aquosa contendo 2,5 Kg de brometo de potássio (KBr) e 1,0 L de E85 (a água utilizada para solubilizar o KBr foi proveniente de um dos poços piezométricos existentes na área experimental). O íon brometo (Br<sup>-</sup>) foi utilizado como traçador devido o seu caráter conservativo. Após a liberação dos 200 L

de E85, a área da fonte foi coberta com uma lona plástica para minimizar as perdas por volatilização durante o processo de infiltração. O nível do lençol freático estava em 1,60 m abaixo da superfície do solo no momento da liberação do combustível.

### 3.5. MONITORAMENTO

#### **Análise na zona saturada**

Para avaliação da migração dos BTEX e etanol na zona saturada foram realizadas doze campanhas de monitoramento e analisados os compostos de interesse nos cinco níveis de monitoramento (2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0 m), ao longo do período de monitoramento descrito na Tabela 5. O monitoramento dos compostos BTEX, etanol e brometo foram realizados 0, 1, 2, 5, 6, 7, 13, 20, 27, 42, 61 e 82 dias após a liberação do E85.

As amostras de água subterrânea foram coletadas em frasco âmbar de 30 mL (análise de Br<sup>-</sup>) e *vials* de 40 mL (análise de BTEX e etanol) por bombeamento através de uma bomba peristáltica e mangueiras *Master flex Tygon*. Para conservação das amostras foi utilizado 3 gotas de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) nos *vials* de 40 mL para garantir pH < 2 (ZHANG et al., 2006). Durante a coleta, tomou-se a precaução de se verificar se houve formação de bolhas de ar nos frascos após serem lacrados, pois a formação de bolhas é motivo de possíveis perdas dos compostos voláteis, ocasionando erro na determinação das concentrações durante as análises, tornando a repetição do procedimento obrigatória.

A análise de etanol e BTEX foi realizada em um cromatógrafo a gás da HP (modelo 6890, serie II) acoplado a um *Headspace Auto Sampler* HP estático (modelo 7694) equipado com detector por ionização em chama (FID), conectado a um computador com o *Software ChemStation Plus*. O gás de arraste empregado foi o hélio com velocidade de 2,0 mL.min<sup>-1</sup>; foi utilizada uma coluna capilar de sílica fundida: HP 1 (metil siloxano) n° 19095z-123 (HP, USA) com 0,53 mm de diâmetro interno, com 30 m de comprimento e espessura do filme de 2,65 µm. As temperaturas do injetor e detector foram mantidas a 280 °C. A rampa de aquecimento programada foi de 70 °C a 120 °C a uma taxa de 5 °C.min<sup>-1</sup> e de 120 °C a 210 °C a uma taxa de 30 °C.min<sup>-1</sup>. O padrão

de etanol foi proveniente da indústria MERCK, com 99,9% de pureza. Para cada análise no cromatógrafo gasoso foi utilizada uma alíquota de 10 mL da amostra de água subterrânea para cada *vial* de 20 mL e acondicionada no amostrador automático (*HeadSpace*) onde permanecem por 5 min até atingir os tempos de equilíbrio e submetida à extração, sendo a duração de cada corrida de 15 min, o limite de detecção para o etanol foi de  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  e para os compostos BTEX foi de  $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ . As soluções-padrão para BTEX foram preparadas com o padrão UST *Modified Gasoline Range Organics*, da SUPELCO, segundo a norma EPA/8015A – *Aromatic Volatile Organics by Gas Chromatography* (USEPA, 1996).

A análise do íon brometo ( $\text{Br}^-$ ) foi realizada em um cromatógrafo iônico da Dionex (modelo ICS-1000), equipado com detector de condutividade iônica, conectado a um computador com o *Software Chromeleon* PN 6.40. A coluna utilizada foi a AS4A-SC e as fases móveis utilizadas foram as soluções de carbonato e bicarbonato de sódio com vazão de 1 mL/min. Os padrões utilizados foram todos da marca J.T.BAKER e o método empregado foi o cromatografia com supressão química da condutividade do eluente do *Standard Methods* (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1992). Para cada análise, no cromatógrafo líquido, foi utilizada uma alíquota de 5 mL da amostra de água subterrânea para cada *vial* de 5 mL e acondicionada no amostrador automático para injeção; o limite de detecção para o brometo foi de  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ .

É importante observar que os dados coletados em campo, cujos resultados estavam abaixo do nível de detecção do aparelho utilizado na medição, ou seja, do cromatógrafo, foram substituídos pela metade do nível de detecção do aparelho, conforme recomendação da Agência Americana de Proteção Ambiental EPA (1996). Assim, para o brometo, os valores não detectados foram substituídos por  $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ , e para os compostos BTEX, por  $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ .

### 3.6. SOLUBILIDADE EFETIVA DOS COMPOSTOS BTEX EM EQUILÍBRIO NA MISTURA GASOLINA-ÁGUA-ETANOL

A hipótese de comportamento ideal dos compostos aromáticos da gasolina para a água baseado na lei de Raoult se mostrou adequado para prever as concentrações aquosas máximas (solubilidade efetiva) de

BTEX em equilíbrio na mistura diesel-água-etanol (KAIPPER, 2003), assim como, em pesquisas que analisaram gasolina-água-etanol (COSTA 2008; ZOBY 2006; CHEN 2008). Neste trabalho, foi utilizada a lei de Raoult para prever as concentrações aquosas máximas de equilíbrio na mistura gasolina-água-etanol e, desta forma, poder discernir nos cromatogramas de análises das concentrações dos compostos BTEX quando estes compostos estavam em fase livre (produto livre) ou em fase aquosa (dissolvidos). A partir desta diferenciação no cromatograma, as concentrações obtidas foram utilizadas para avaliar a migração destes compostos para a zona saturada através do cálculo de massa.

Os valores obtidos para a solubilidade efetiva dos compostos BTEX estão destacados na Tabela 4. A solubilidade efetiva, isto é, a concentração máxima dos compostos da gasolina na fase aquosa foi obtida a partir da equação 1 ( $S_w = X_i \gamma_i S_i^w$ ) descrita detalhadamente na fundamentação teórica. Para obtermos a solubilidade efetiva, deve-se conhecer a fração molar ( $X_i$ ) do composto na gasolina. A fração molar é obtida a partir da porcentagem em massa (% Massa) do composto na gasolina, esta porcentagem em massa foi realizada pela PETROBRÁS, pelo método cromatográfico piano XX, e seus resultados para os compostos BTEX encontram-se na Tabela 4. Para uma melhor compreensão do cálculo da fração molar, a seguir, foi calculada a fração molar do benzeno:

$$\begin{aligned}
 x &= \frac{n_{benzeno}}{n_{gasolina}} = \frac{\frac{m_{benzeno}}{MM_{benzeno}}}{\frac{m_{gasolina}}{MM_{gasolina}}} \\
 &= \frac{m_{benzeno}}{MM_{benzeno}} \times \frac{MM_{gasolina}}{m_{gasolina}} \\
 &= \frac{m_{benzeno}}{m_{gasolina}} \times \frac{MM_{gasolina}}{MM_{benzeno}} \\
 &= \left(\frac{0,89}{100}\right)^* \times \frac{(100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})^{**}}{78,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,01
 \end{aligned}$$

Onde,

$n$  = número de mols;

$m$  = massa em gramas

MM = massa molecular

\* = Porcentagem em massa, resultado da análise da gasolina, pelo método cromatográfico piano XX, realizada pela PETROBRÁS.

\*\* = A massa molecular da gasolina foi considerada  $100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (SCHNEIDER, 2005).

**Tabela 4-** Massa de compostos BTEX liberada na fonte com o combustível E85 e suas solubilidades efetivas determinadas através da Lei de Raoult.

Soluto	Solubilidade do soluto puro em água (mg.L <sup>-1</sup> ) <sup>(a)</sup>	Massa molecular (g.mol <sup>-1</sup> ) <sup>(b)</sup>	Nº de mols (η) <sup>(d)</sup>	Fração molar (x) <sup>(e)</sup>	% Massa <sup>(c)</sup>	Massa liberada na fonte (grama)	Solubilidade efetiva (mg.L <sup>-1</sup> )
Benzeno	1750	78,11	2,56	0,01	0,89	200	19,94
Tolueno	515	92,13	9,48	0,04	3,88	873	21,69
Etilbenzeno	152	106,16	2,20	0,01	1,04	234	1,49
m-Xileno	158	106,16	5,96	0,03	2,81	632	4,19
p-Xileno	158	106,16	2,52	0,01	1,19	267	1,77
o-Xileno	175	106,16	3,35	0,01	1,58	355	2,60
Xilenos totais	158	318,48	3,94	0,02	5,58	1255	8,56

(a) SCHWARZENBACH, 1993.

(b) ATKINS, 2007.

(c) Análise pelo método pianio XX realizada pela PETROBRÁS.

(d)  $\eta$  (mol) = m (g)/MM (g.mol<sup>-1</sup>). Não foi considerada a presença do etanol na fração molar dos compostos BTEX.

(e) Fração molar: 
$$x = \frac{\eta_{benzeno}}{\eta_{TOTAL} (gasolina)} = \frac{m_{benzeno}}{m_{gasolina}} x \frac{MM_{gasolina}}{MM_{benzeno}}$$

### 3.7. TRATAMENTO DE DADOS

#### 3.7.1. Análise da distribuição espacial dos compostos

A distribuição espacial da concentração ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) dos compostos brometo, etanol e BTEX<sub>TOTAL</sub> na zona saturada foi apresentada através de plumas de concentrações, construídas com o auxílio do programa computacional *Surfer 8.0*.

Esta distribuição levou em consideração duas abordagens distintas. A primeira se refere à variação das concentrações dos compostos citados em relação à distância do local de liberação: vista aérea. Nesta abordagem, vista aérea, foram utilizadas apenas as concentrações coletadas no nível 2 metros, a partir da cota do terreno, porque este nível apresentou as maiores concentrações durante o período de monitoramento. Essa abordagem permite visualizar o comportamento dos compostos, BTEX e etanol, em relação ao traçador, brometo, e à direção do fluxo subterrâneo, assim como acompanhar a dissolução dos compostos de interesse no meio aquoso.

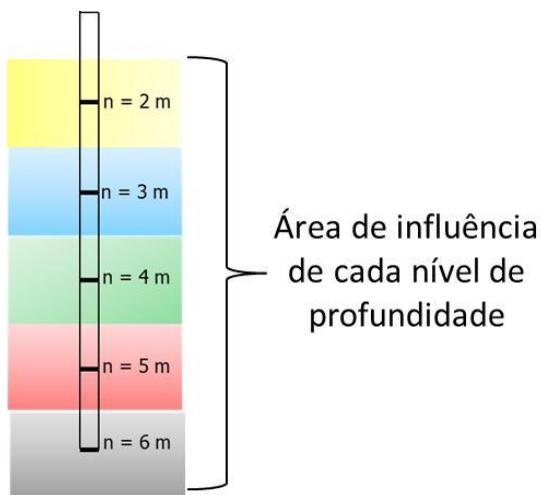
A segunda abordagem está relacionada com a variação das concentrações dos compostos de interesse em diferentes níveis de profundidade na direção predominante do fluxo subterrâneo, num corte vertical. Desta forma, é possível avaliar-se o comportamento dos compostos de interesse nas diferentes profundidades ao longo do tempo. Para tal, foram escolhidos os poços P2; F, P11, P7; P8 e P15 (Figura 11).

#### 3.7.2. Estimativa da massa dissolvida

A avaliação da massa de etanol presente na zona saturada foi realizada através do cálculo de massa referente à massa do composto de interesse solubilizado em um volume pré-definido, isto é, de sua massa dissolvida (COOPER & ISTOK, 1988), excluindo, portanto, a fase livre presente no lençol freático. Neste trabalho foi utilizado o método de interpolação espacial da mínima curvatura, por ter apresentado o menor erro quadrático médio dentre os métodos determinísticos de interpolação para o cálculo de massa de solutos (NUNES & CORSEUIL, 2007; CORSEUIL, *et al.* 2011). As massas dos compostos BTEX, brometo e

etanol foram calculadas para o polígono descrito na Figura 11. Para este polígono, os poços considerados foram: P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7, P8, P9, P10, P11 e a fonte.

As coordenadas dos poços de monitoramento, a porosidade do aquífero e a determinação da área de influência, em diferentes níveis de profundidades, são necessárias para o cálculo da massa dissolvida dos compostos realizado através do programa computacional *Surfer 8.0*. A profundidade de influência, ou espessura da camada, é determinada a partir do nível médio do lençol freático e dos níveis dos poços de monitoramento, ou seja, cada poço de monitoramento possui cinco áreas de influência (Figura 15).



**Figura 15** - Área de influência utilizada para o cálculo de massa, em diferentes níveis de profundidade.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A discussão dos resultados está organizada como explicitado a seguir. A variação no nível do lençol freático e sua influência na definição dos limites das zonas não saturada, franja capilar e saturada do solo serão apresentadas no item 4.1. No item 4.2 será apresentada a distribuição dos compostos (brometo, etanol e BTEX<sub>TOTAL</sub>) na área experimental, na zona saturada, através do cálculo de massa dissolvida assim como pela distribuição de suas concentrações ao longo do tempo. Por fim, no item 4.3 será abordado o efeito cossolvência do etanol.

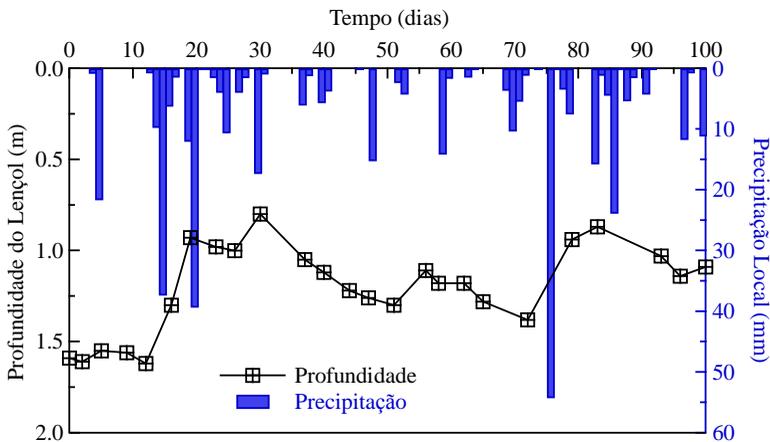
### 4.1. VARIAÇÃO NO NÍVEL DO LENÇOL FREÁTICO

A flutuação do lençol freático é fundamental na análise da migração de combustíveis através da zona não saturada do solo (MERCER & COHEN, 1990). A variação máxima do nível do lençol freático foi de 0,8 m (1,6 – 0,8 m) durante 82 dias de monitoramento entre 8 de setembro a 29 de novembro de 2010, sendo que nos primeiros 13 dias não houve alteração do nível do lençol freático. Esta variação foi ocasionada, principalmente, pela precipitação local (Figura 16), onde foi observado o movimento do lençol (ascensão e descida) em função do volume de precipitação. Esta dinâmica altera a definição dos limites das zonas não saturada, franja capilar e saturada do solo e influencia na transferência dos combustíveis para a água subterrânea na região onde ocorreu o derramamento (Figura 17).

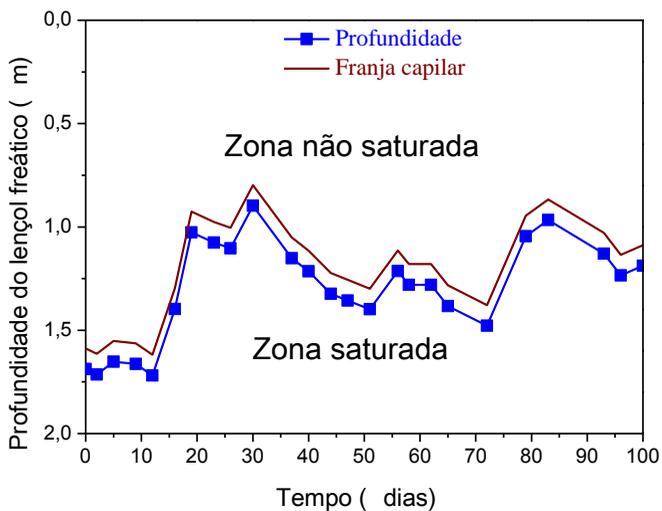
A franja capilar na área experimental foi estimada em 10 cm baseada na fórmula proposta por Hillel (1980).

$$h_c = \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos \alpha}{r \cdot \rho_w \cdot g} \quad (09)$$

Sendo  $\gamma$  (tensão superficial da água) como 72,75 dina/cm,  $g$  (aceleração da gravidade) como 981 cm/s<sup>2</sup>,  $\rho$  (densidade da água) como 1g/cm<sup>3</sup>,  $\alpha$  (ângulo de umedecimento) igual a zero e o diâmetro médio dos grãos igual a 0,03 cm. O resultado obtido para a espessura da franja capilar foi compatível com o mencionado em pesquisas realizadas em solos arenosos, onde a espessura ficou entre 10 – 35 cm. (McDOWELL & POWERS, 2003; CÁPIRO *et al.*, 2007; STAFFORD *et al.*, 2009)



**Figura 16** - Variação do nível do lençol freático e precipitação.



**Figura 17** - Influência da variação do nível do lençol freático na definição dos limites das zonas não saturada, franja capilar e saturada do solo.

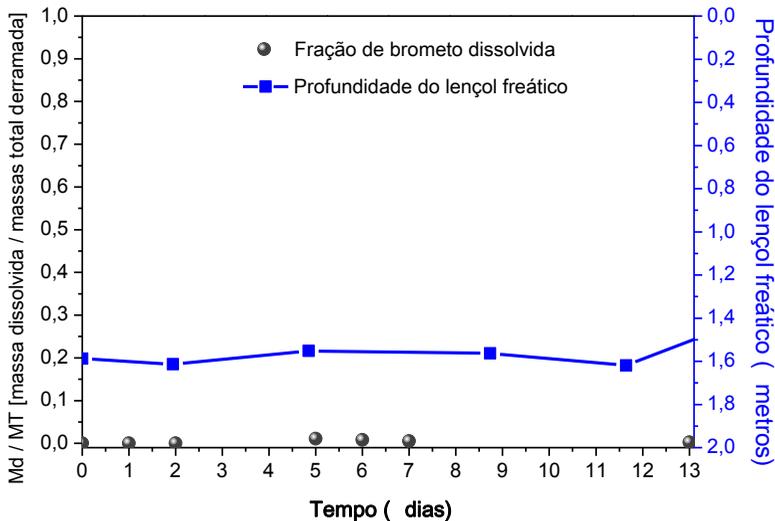
## 4.2. DISTRIBUIÇÃO DO BROMETO, ETANOL E BTEX<sub>TOTAL</sub> NA ZONA SATURADA

A transferência de massa do brometo, etanol e de BTEX<sub>TOTAL</sub> na área experimental para a zona saturada foi avaliada através do cálculo da massa dissolvida, o qual representa um indicativo quantitativo da migração destes compostos da zona não saturada para a zona saturada. A massa dissolvida destes compostos ao longo do tempo foi estimada a partir das concentrações medidas na área experimental nas profundidades descritas na metodologia. O resultado da estimativa de massa dissolvida é um fator que corrobora na comprovação da migração do combustível para a zona saturada. Destaca-se que não houve monitoramento entre o nível 2 metros de profundidade e o nível do lençol freático, devido à variação constante do mesmo e, com isso, a massa estimada foi inferior à massa real dos compostos presentes na zona saturada.

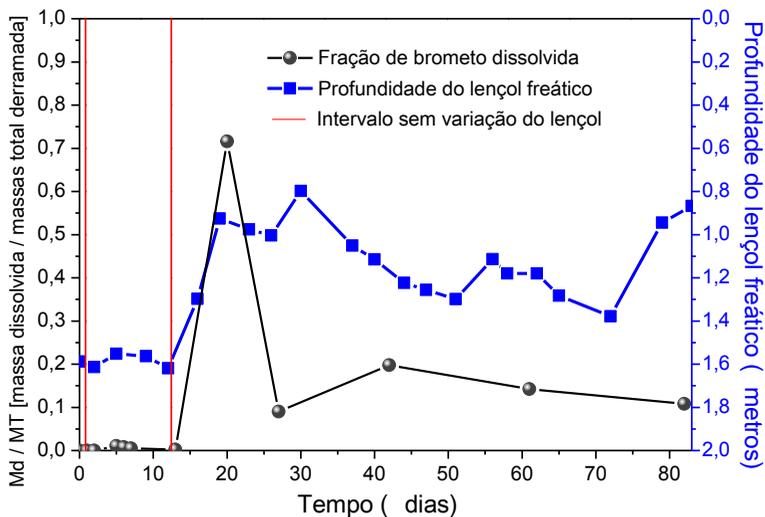
Os resultados do cálculo da massa de brometo, etanol e BTEX<sub>TOTAL</sub> para cada nível de profundidade, durante o período de monitoramento, estão apresentados em anexo C. A discussão dos resultados por composto será apresentada a seguir.

### 4.2.1. Brometo

O brometo foi utilizado para avaliar a influência da variação do nível do lençol freático na transferência de massa de um composto recalcitrante e, portanto, não biodegradável, da zona não saturada para a zona saturada. Nos primeiros 13 dias após a liberação da mistura de combustíveis no solo, o nível do lençol freático permanecia estático e, durante este período, o brometo não foi detectado ou detectado somente em baixas concentrações (Figura 18). A partir do 13º dia – quando ocorre a flutuação ascendente do nível d'água – ocasionada por períodos de altos índices pluviométricos, a migração do brometo da zona não saturada para a saturada foi observada. Essa transferência de massa do brometo foi avaliada a partir da quantificação de massa dissolvida na zona saturada.



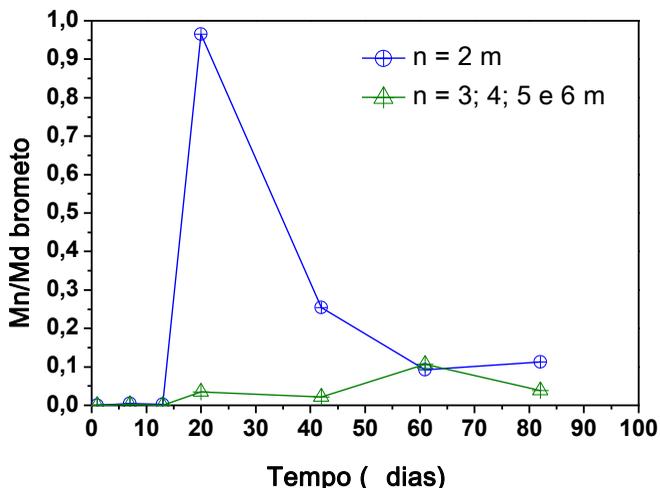
**Figura 18** - Fração de brometo dissolvida na zona saturada durante os primeiros 13 dias, onde o nível do lençol freático permanecia estático.



**Figura 19** - Fração de brometo dissolvida durante os 82 dias de monitoramento.

A maior massa dissolvida de brometo foi detectada aos 20 dias, representando 72% da massa liberada na fonte (Figura 19). Isto implica na migração do brometo para a zona saturada e, não foi observada sua

retenção à franja capilar conforme mencionado no trabalho de Abit *et al.*, 2008. Em relação à distribuição do brometo pelos diversos níveis, a maior massa de brometo foi localizada no nível 2 m de profundidade e os demais níveis obtiveram pequena quantidade de massa dissolvida (Figura 20).



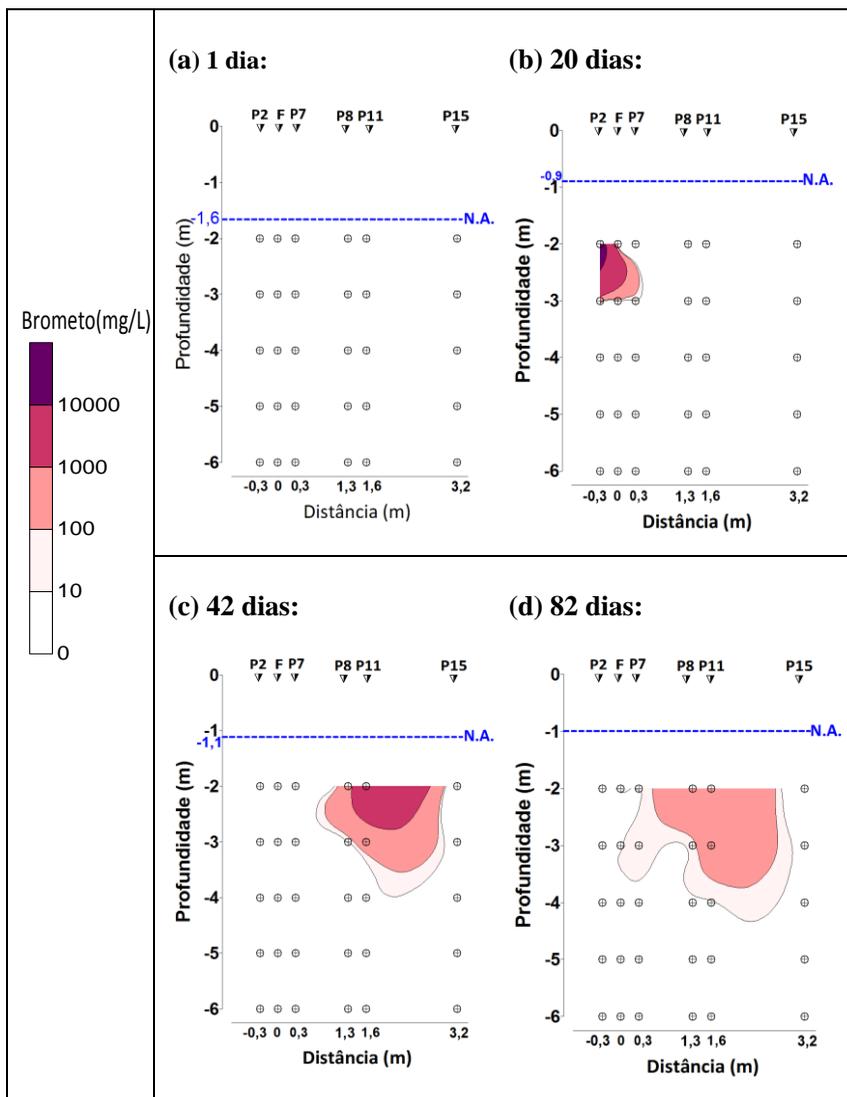
**Figura 20** - Massa máxima de brometo dissolvida por nível de profundidade pela massa máxima de brometo dissolvida na zona saturada (Mn/Md).

A distribuição espacial do brometo ao longo dos níveis de profundidade (vista em corte) confirma o resultado da estimativa de massa, pois se verifica que no nível 2 m de profundidade encontram-se as maiores concentrações deste composto na zona saturada (Figura 21). Ao longo do tempo (de 0 a 82 dias), observa-se o processo de transferência de massa do brometo do nível e 2 m para os demais níveis, ainda que em baixas concentrações.

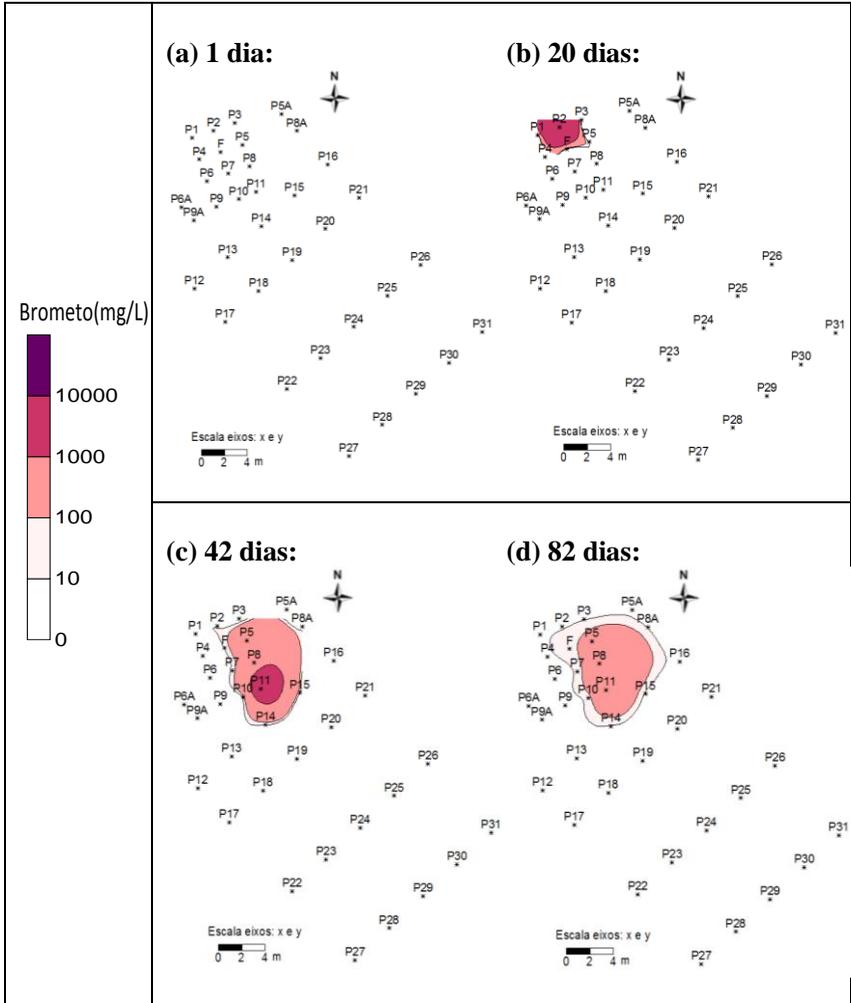
Para a análise do deslocamento gradual da pluma de brometo em relação à direção do fluxo da água subterrânea a partir da fonte de liberação foi escolhido o nível de profundidade 2 metros, por ter sido o nível com as concentrações mais elevadas durante o período de monitoramento (Figura 22).

Até os primeiros 20 dias, a pluma de brometo se encontrava na região da fonte. Durante todo o período de monitoramento, o máximo

comprimento de pluma atingido pelo brometo foi de aproximadamente 3 metros a partir da fonte.



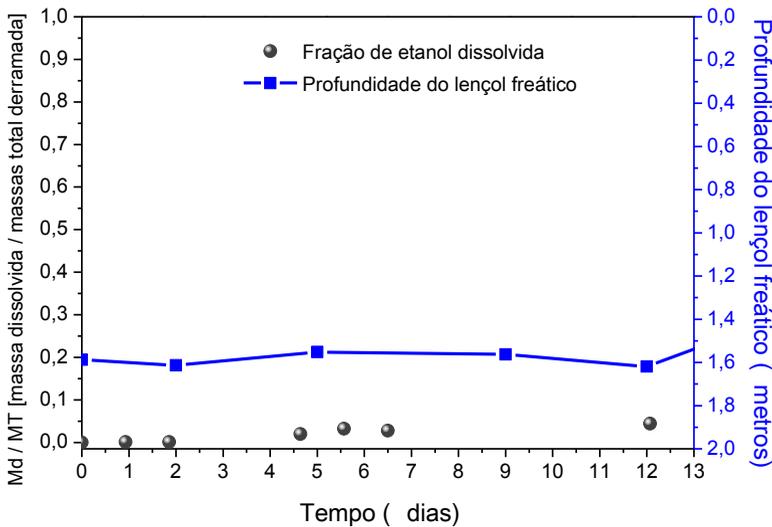
**Figura 21** -Variação das concentrações de brometo, na zona saturada, ao longo do tempo, em diferentes níveis de profundidade.



**Figura 22-**Varição das concentrações de brometo, na zona saturada, ao longo do tempo, no nível 2 m de profundidade.

#### 4.2.2. Etanol

A transferência de massa do etanol da zona não saturada para a zona saturada está diretamente relacionada com a variação do nível do lençol freático. Nos primeiros 13 dias após a liberação do combustível, o lençol permaneceu estático e se observa a partir do quinto dia uma constante e reduzida fração de etanol dissolvido na zona saturada (aprox. 5%). Conclui-se, portanto, que a migração do etanol para a zona saturada não foi significativa quando o nível do lençol freático permaneceu estático (Figura 23).



**Figura 23** - Fração de etanol dissolvida na zona saturada durante os primeiros 13 dias, onde o nível do lençol freático permanecia estático.

O etanol é um álcool completamente miscível em água e seu contato com a água – devido à elevação do nível do lençol freático - contribui para sua dissolução e, por conseguinte, migração para a zona saturada. A variação no nível d'água foi um facilitador para a migração do etanol retido na zona não saturada para a zona saturada após o 13º dia, pois um significativo aumento de massa de etanol ocorreu quando o nível d'água ascendeu aos 20 dias (Figura 24). A massa máxima dissolvida de etanol, na zona saturada correspondeu a 63% da massa liberada aos 82 dias (Figura 24). A volatilização e biodegradação foram perdas de massa não quantificadas nesta pesquisa e, com isso, a massa

máxima de etanol dissolvida pode ter sido maior do que a estimada pelo cálculo de massa. Além disso, conforme abordado anteriormente, não houve medições de etanol entre o nível 2 e o topo do solo, dada à variação do lençol (item 4.2), fato este que também subestima a massa do etanol transferida para a zona saturada. Por último, para os poços onde as concentrações dos compostos BTEX estavam acima da concentração de saturação (Lei de Raoult), não foram utilizadas as concentrações de etanol destes poços no cálculo de massa por se considerar que os compostos BTEX estavam em fase livre (não dissolvidos).

Assim, a retenção do etanol à franja capilar observada em experimentos de laboratório e em locais de clima temperado, com baixos índices pluviométricos, em casos de derramamentos de misturas de etanol e gasolina (STAFFORD *et al.* 2009, SILLIMAN, 2002; CÁPIRO *et al.* 2007; MCDOWELL & POWERS, 2001, FREITAS, *et al.* 2011, ADAM *et al.* 2002, FREITAS & BAKER, 2011) não pôde ser verificada nas condições climáticas do local de estudo. Uma elevação do nível do lençol promove a mistura da água dos poros sem etanol com a água dos poros da franja capilar que contém etanol, e na dinâmica das oscilações do lençol ocorre a migração do etanol da zona não saturada para a zona saturada. Dentre os cinco níveis de profundidades analisados, o nível de profundidade 2 m, a partir da cota do terreno, foi aquele onde se localizou a maior massa de etanol dissolvida representando mais de 90% da massa dissolvida na zona saturada (Figura 25); este fato pode ser justificado pelas propriedades químicas do etanol, tais como baixa densidade e infinita solubilidade aquosa.

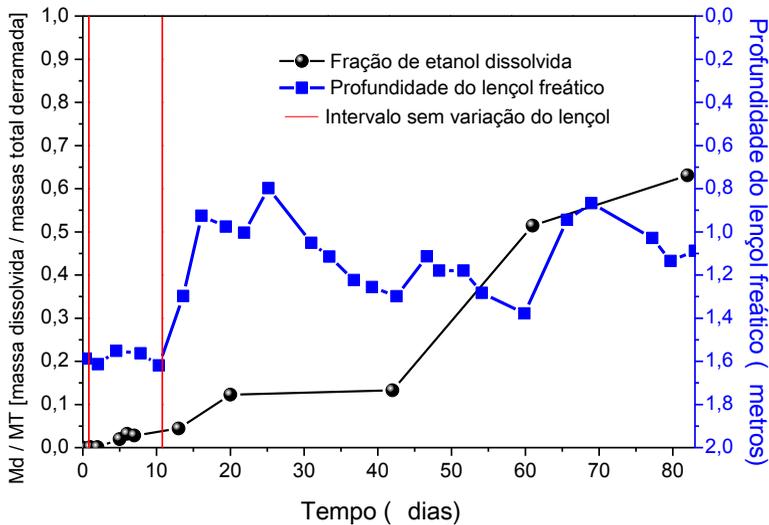


Figura 24 - Fração de etanol dissolvida durante os 82 dias de monitoramento.

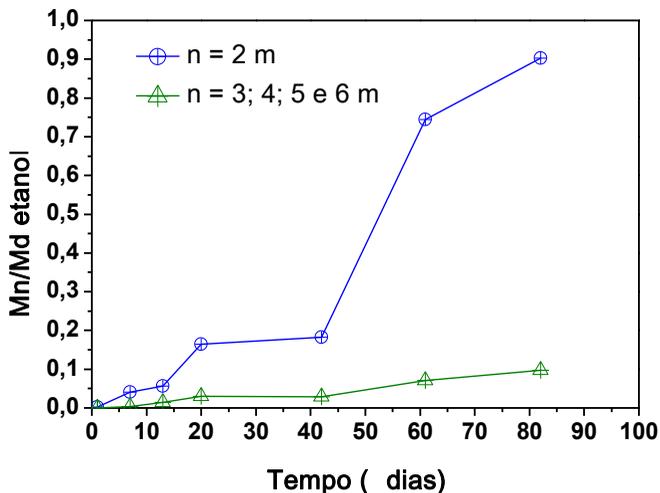
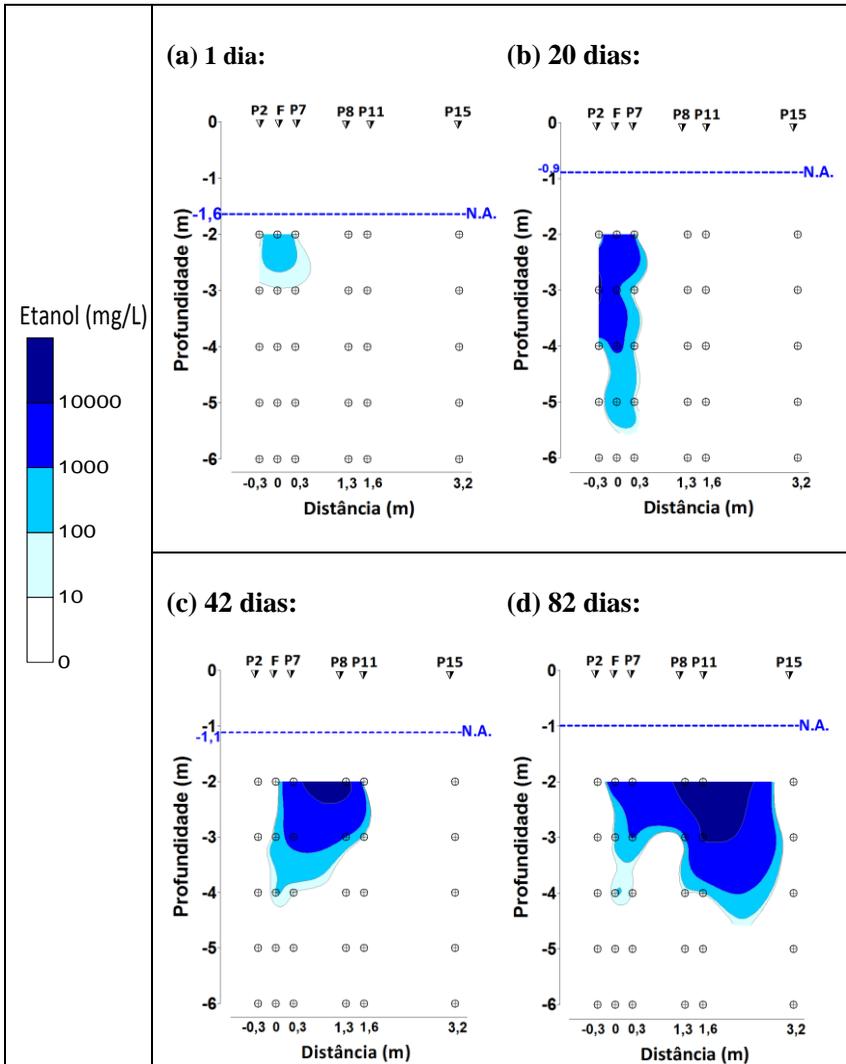


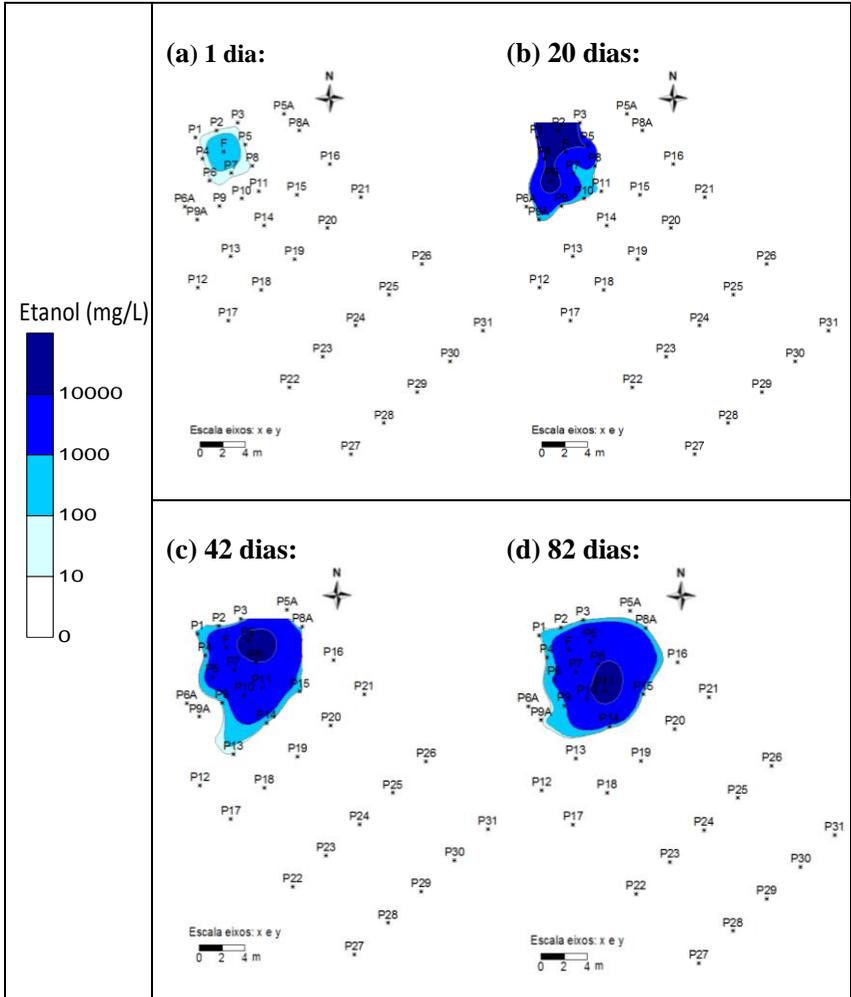
Figura 25 - Massa máxima de etanol dissolvida por nível de profundidade pela massa máxima de etanol dissolvida na zona saturada (Mn/Md).

A distribuição espacial do etanol ao longo dos níveis de profundidade (vista em corte) demonstra que com o movimento ascendente do nível do lençol freático elevadas concentrações deste composto foram detectadas na zona saturada e suas maiores concentrações ficaram no nível 2 m de profundidade (Figura 26) assim como foi observado no cálculo de massa dissolvida. Pode-se concluir que a migração do etanol para a zona saturada foi significativa e este fato foi observado tanto pela estimativa de massa dissolvida quanto pelas plumas de etanol em zona saturada.

Para a análise da pluma de etanol em relação à direção do fluxo da água subterrânea a partir da fonte de liberação foi escolhido o nível de profundidade 2 metros, por ter sido o nível com as concentrações mais elevadas durante o período de monitoramento. A distribuição do etanol na zona saturada ficou restrita a região da fonte de liberação do combustível até os primeiros vinte dias e após os 42 dias foi possível observar um deslocamento da pluma de acordo com o fluxo da água subterrânea e, neste caso, as maiores concentrações de etanol já não se encontravam mais na região da fonte e sim em poços próximos à jusante da fonte (Figura 27).



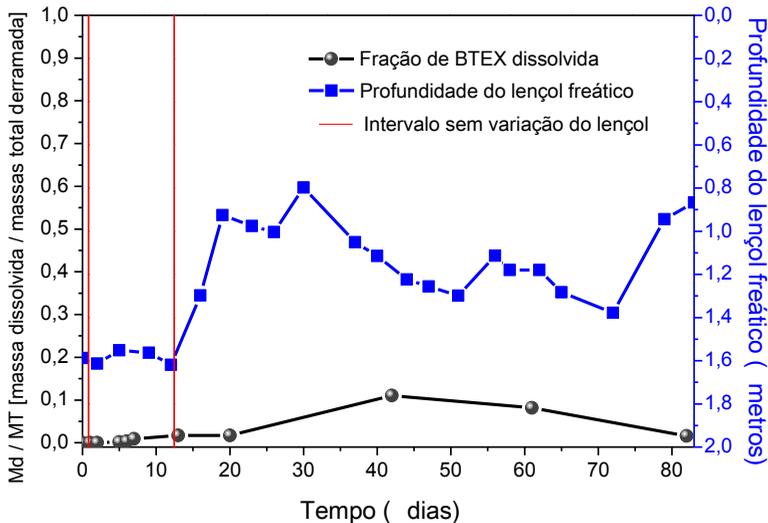
**Figura 26** -Variação das concentrações de etanol, na zona saturada, ao longo do tempo, em diferentes níveis de profundidade.



**Figura 27** - Variação das concentrações de etanol, na zona saturada, ao longo do tempo, no nível 2 m de profundidade.

### 4.2.3. BTEX<sub>TOTAL</sub>

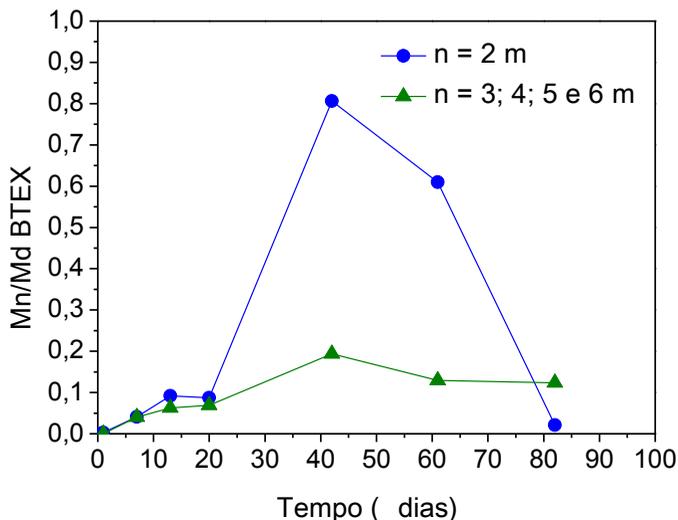
A dissolução dos hidrocarbonetos monoaromáticos é um processo lento devido à baixa solubilidade destes compostos em água (SCHWARZENBACH *et al.*, 2003). Desta forma, a interação da variação do nível do lençol freático na migração dos compostos BTEX para a zona saturada não segue uma relação direta, isto é, a elevação do nível do lençol freático não irá causar um aumento imediato na quantidade de massa dissolvida dos compostos BTEX em água (Figura 28). Esse aumento pode ser causado de forma indireta em misturas de gasolina e etanol devido ao efeito cossolvência, isto é, o etanol, devido à variação do lençol, aumenta sua massa dissolvida na zona saturada e, conseqüentemente, pode provocar maior solubilidade dos compostos BTEX em água.



**Figura 28** - Fração de BTEX<sub>TOTAL</sub> dissolvida durante os 82 dias de monitoramento.

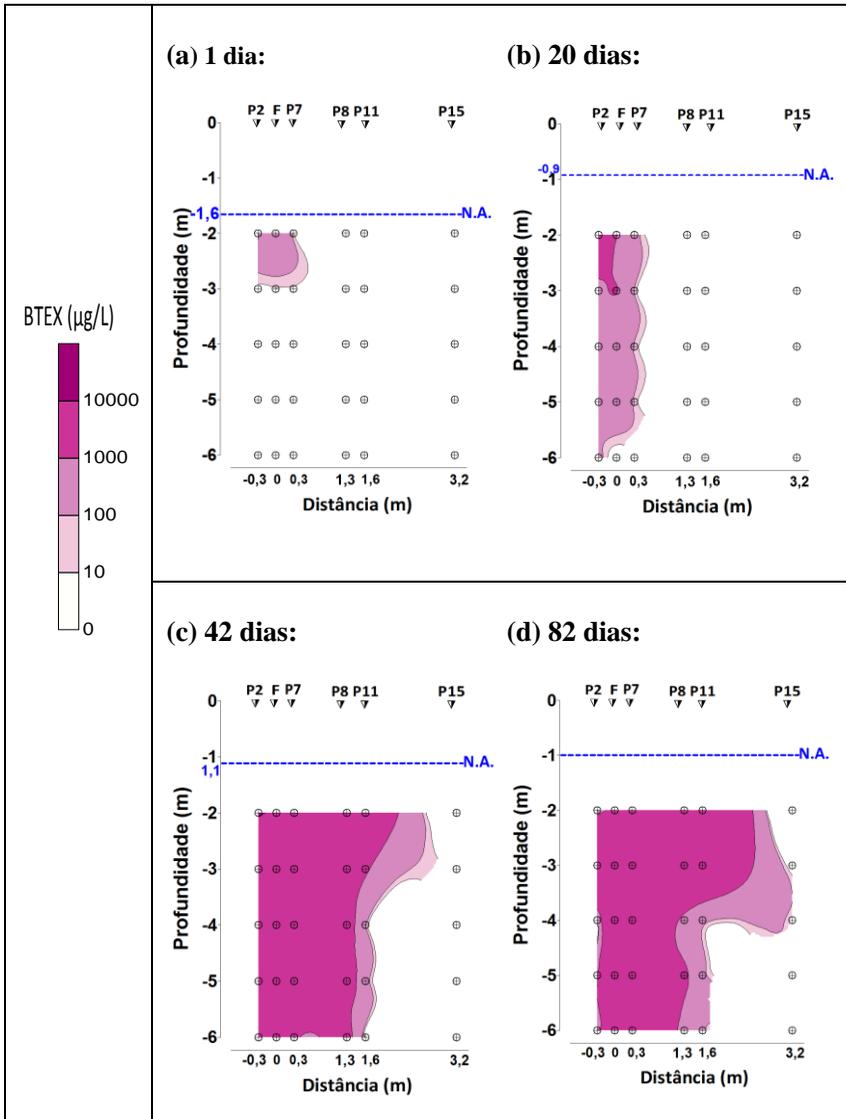
A massa máxima dissolvida de BTEX<sub>TOTAL</sub>, na zona saturada foi apenas de 209 g, aos 42 dias, o que representa 8% da massa liberada na fonte (2.562 g). A baixa transferência de massa dos BTEX foi ocasionada principalmente pelo lento processo de dissolução, sendo que perdas de massa pela volatilização e sorção podem ainda ter contribuído para esse resultado. Em relação ao total de massa transferida para a zona

saturada, a maior massa estava localizada no nível 2 m de profundidade. Os demais níveis (3, 4, 5 e 6) não foram representativos em relação à massa total (Figura 29).

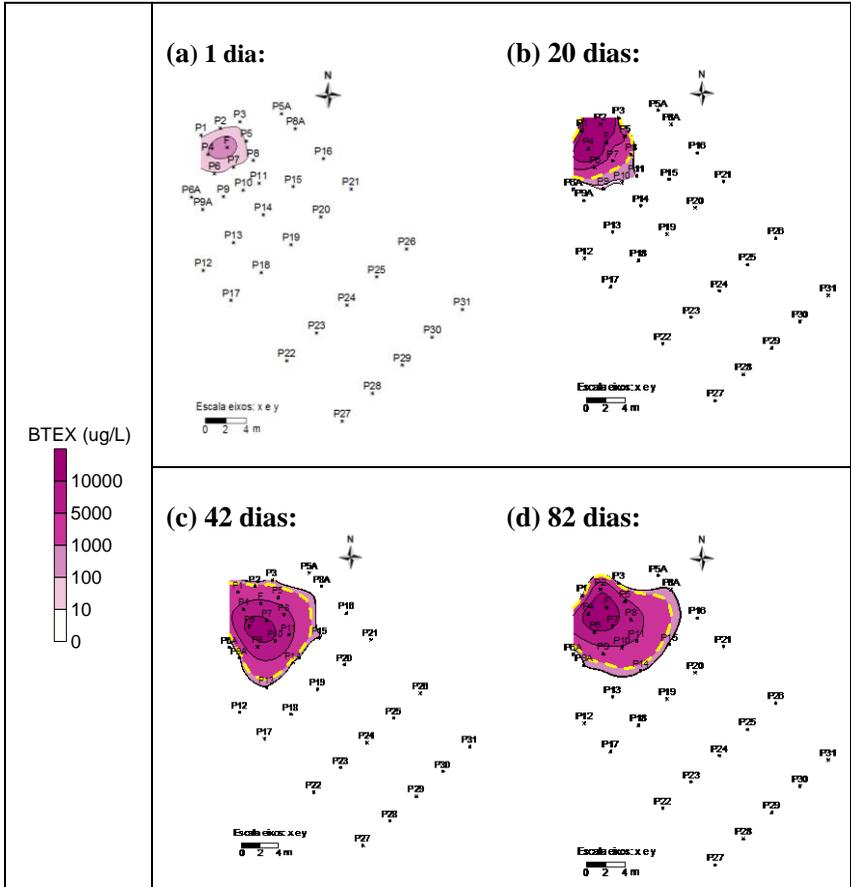


**Figura 29** - Massa máxima de BTEX<sub>TOTAL</sub> dissolvida por nível de profundidade pela massa máxima de BTEX<sub>TOTAL</sub> dissolvida na zona saturada (Mn/Md).

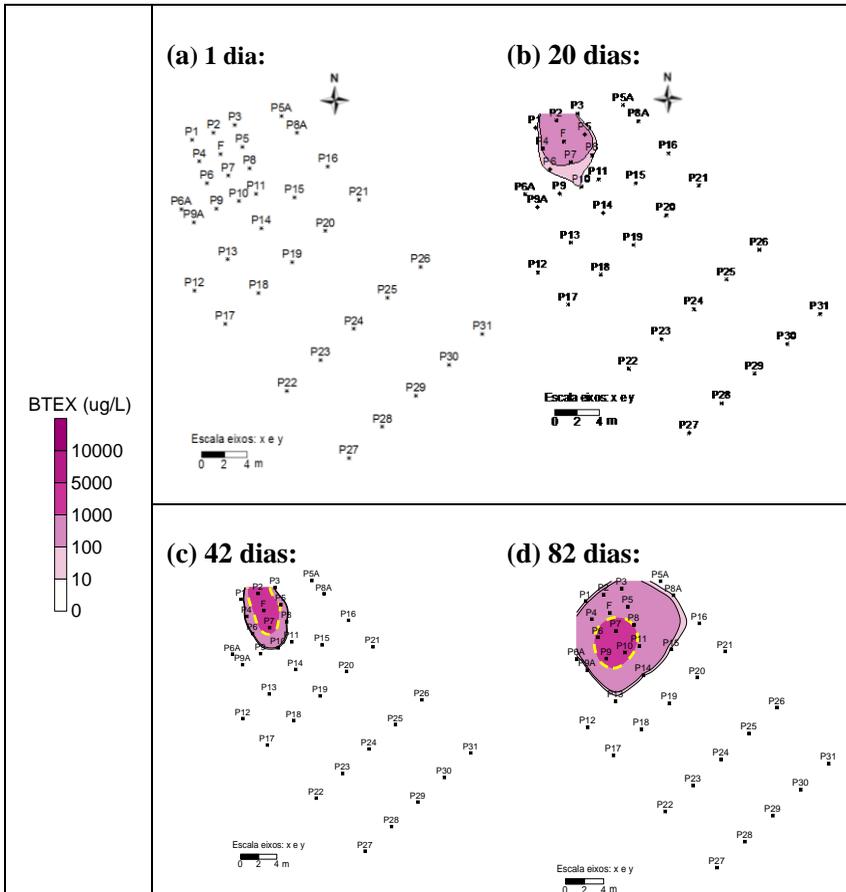
Na análise da distribuição espacial dos compostos BTEX ao longo dos níveis de profundidade (vista em corte) na direção predominante do fluxo (Figura 31), verifica-se elevadas concentrações de BTEX nos níveis inferiores (5 e 6). No entanto, essas concentrações elevadas só ocorrem nos poços P2, fonte (PF), P7, P8 e P11 e, não nos demais utilizados para o cálculo de massa (Figura 11). Por isso, no cálculo da massa, essas concentrações elevadas pontuais nos níveis inferiores não foram representativas se comparadas com o comportamento dos demais poços (P1, P3, P4, P5, P6, P9, P10, P13, P14 e P15) utilizados no polígono para o cálculo de massa. Comparando-se a distribuição espacial (vista aérea) dos níveis 2 (Figura 31) e 6 m de profundidade (Figura 32), verifica-se a diferença na extensão da região com concentrações elevadas ( $> 1000 \mu\text{g/L}$ ) nos dois níveis destacada com contorno em amarelo. Enquanto que no nível 6, as concentrações elevadas são reduzidas à região próxima à fonte, no nível 2, essas concentrações atingem uma área maior. Esse comportamento é semelhante (Anexo B) para os demais níveis inferiores (3,4,5 e 6), justificando a diferença obtida no cálculo de massa.



**Figura 30** -Variação das concentrações de BTEX<sub>TOTAL</sub>, na zona saturada, ao longo do tempo, em diferentes níveis de profundidade.



**Figura 31** - Variação das concentrações de  $\text{BTEX}_{\text{TOTAL}}$ , na zona saturada, ao longo do tempo, no nível 2 m de profundidade.



**Figura 32 -** Variação das concentrações de  $\text{BTEX}_{\text{TOTAL}}$ , na zona saturada, ao longo do tempo, no nível 6 m de profundidade.

Para as condições climáticas do local em estudo foi observada a ocorrência da migração vertical do etanol e brometo influenciada pela variação do lençol. Este resultado difere das pesquisas realizadas em climas temperados, com índices pluviométricos baixos, onde em casos de derramamentos de misturas de combustíveis na subsuperfície do solo, estes combustíveis ficavam retidos à franja capilar e o transporte predominante horizontal ocorreria na franja capilar. Este resultado é importante, pois apresenta uma dinâmica distinta da conhecida em função das condições climáticas do meio. Assim, em regiões de alta precipitação como ocorrem em climas tropicais e subtropicais, a

oscilação do nível do lençol freático representará o principal mecanismo de transferência da massa de etanol da zona não saturada para a saturada. Desta forma, alterações significativas das concentrações dos BTEX e etanol na água subterrânea poderão estar relacionadas às oscilações do nível do lençol freático. Portanto, é fundamental que se leve em consideração este processo na configuração do plano de amostragem da qualidade da água subterrânea.

#### 4.3. EFEITO COSSOLVÊNCIA

Uma das principais preocupações associadas com a adição de etanol à gasolina é o impacto que poderia ter sobre o destino dos hidrocarbonetos aromáticos, particularmente, no que diz respeito à cossolvência.

A análise do efeito cossolvência foi realizada considerando-se a relação entre a concentração prevista pela Lei de Raoult (equação 1) e a concentração (equação 3) na mistura cossolvente-água (efeito cossolvência) em toda a área monitorada.

O efeito cossolvência está diretamente relacionado à fração volumétrica do etanol dissolvido em água (item 2.3). Para o volume de etanol liberado (170 L), diversos poços de monitoramento apresentaram concentrações elevadas de etanol ao longo do tempo, sendo que a maior fração volumétrica obtida foi de 1,91% referente a concentração de etanol de  $14.976 \text{ mg.L}^{-1}$  aos 20 dias após a liberação no PM6 (Tabela 5).

**Tabela 5-** Concentrações máximas de etanol detectadas nos poços de monitoramento.

Concentração de etanol (mg.L <sup>-1</sup> )	Fração volumétrica de etanol (f) % *	Dias após a liberação do E85	Poço de monitoramento
8.729	1,11	20	PM02
9.008	1,15	20	PM05
9.156	1,17	64	PM10
9.493	1,21	92	PM08
9.557	1,22	20	PM04
9.749	1,24	42	PM08
10.547	1,35	83	PM11
11.095	1,41	27	PM08
13.719	1,75	92	PM11
14.387	1,83	64	PM08
14.805	1,89	42	PM05
14.976	1,91	20	PM06

\*- As frações volumétricas foram calculadas a partir da equação 8.

Ainda que as frações volumétricas fossem inferiores a 2% e houvesse a possibilidade de um comportamento linear entre a solubilidade e o cossolvente (BANERJEE & YALKOWSKY, 1988), foi mantido o modelo log-linear porque as concentrações aquosas estimadas pelo modelo log-linear aproximaram-se mais das concentrações reais de equilíbrio observadas para os compostos estudados (KAIPPER, 2003).

Dada à baixa fração volumétrica do etanol em meio subterrâneo, a diferença percentual entre a concentração efetiva (Lei de Raoult) e a concentração do soluto na mistura cossolvente-água (efeito cossolvência) é muito pequena, variando entre 4 a 7% (Tabela 6). As maiores diferenças são para os compostos mais hidrofóbicos (etilbenzeno e xilenos).

**Tabela 6:** Relação percentual entre as concentrações de equilíbrio (lei de Raoult) e Concentrações do soluto na mista cossolvente-água (efeito cossolvência)

Soluto	Solubilidade efetiva ( $\mu\text{g/L}$ ) – Lei de Raoult	Log $K_{ow}$ (25 °C)	$\sigma$ (energia de cossolvência)	f % (fração volumétrica)	Concentração – efeito cossolvência ( $\mu\text{g/L}$ )	$C_{\text{cossolvência}} / C_{\text{RAOULT}}$ (%)
Benzeno	19940	2,13	0,79	1,91	20644	4
Tolueno	21690	2,69	1,21	1,91	22880	5
Etilbenzeno	1490	3,13	1,55	1,91	1595	7
m-Xileno	4190	3,15	1,56	1,91	4488	7
p-Xileno	1770	3,2	1,60	1,91	1899	7
o-Xileno	2600	3,12	1,54	1,91	2782	7
Xilenos totais	8560	-	-	-	9170	7

Para o etilbenzeno, dentre os BTEXs, foram encontradas concentrações dissolvidas de campo superiores à concentração prevista pela Lei de Raoult (Tabela 6 e Tabela 7).

Esse resultado é coerente com a abordagem anterior, onde as concentrações do soluto na mistura cossolvente-água apresentava uma diferença percentual maior (em relação à solubilidade efetiva) para os compostos mais hidrofóbicos. As concentrações máximas dissolvidas do tolueno ( $21592 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) e benzeno ( $19211 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) ocorreram no nível 2 metros e aquelas do etilbenzeno ( $2163 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) e xilenos ( $8229 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) no nível 3. Para os compostos BTX, as concentrações máximas foram observadas no PM6, e para o etilbenzeno nos poços de monitoramento PM10 e PM18. O tempo necessário para que os compostos BTEX atingissem suas concentrações máximas foi influenciado pela solubilidade do composto e por sua fração molar na gasolina. Assim, a concentração máxima for observada na seguinte ordem tolueno (61 dias), benzeno (82 dias), xilenos (82 dias) e por último, etilbenzeno (258 dias). O etilbenzeno é o composto menos solúvel dentre os compostos BTEX (Tabela 2) e aquele que possui a menor solubilidade efetiva (Tabela 6), fatos que justificam o maior tempo (258 dias) para atingir as concentrações máximas no meio subterrâneo.

**Tabela 7: Concentrações Máximas dissolvidas**

Soluto	Concentração máxima dissolvida ( $\mu\text{g/l}$ )	Tempo (dias)	Nível (metros)	PM
Benzeno	19211	82	2	6
Tolueno	21593	61	2	6
Etilbenzeno	2164	258*	3	10
Etilbenzeno	1596	258*	3	18
Xilenos totais	8226	82	3	6

PM=poço de monitoramento

\*Ainda que os dados de campo utilizados neste trabalho foram do período de 0 a 82 dias após a liberação, foi considerado relevante citar os valores de concentrações do etilbenzeno aos 258 dias, pelos motivos acima expostos.

## 5. CONCLUSÕES

Este estudo demonstrou a migração – transferência de massa – dos compostos brometo e etanol da zona não saturada para a zona saturada a partir da liberação controlada de 200 L de uma mistura de combustíveis, gasolina 15%v e etanol 85%v, na zona não saturada do solo. A influência da variação do nível do lençol freático na transferência de massa dos compostos analisados foi verificada e preponderante para sua ocorrência. No caso do brometo e do etanol foi observado um aumento na massa dissolvida destes compostos na zona saturada com a elevação do nível do lençol freático. Para os BTEX, não houve uma relação da variação do nível do lençol freático com sua transferência para a zona saturada, porém, trata-se de compostos de reduzida solubilidade e, desta forma, o processo de dissolução é lento.

A transferência de massa de etanol e brometo para a zona saturada foi confirmada através do cálculo de massa dissolvida. Para o etanol foi de 63% e para o brometo foi de 72%. Isto indica que a ocorrência do transporte vertical destes compostos da zona não saturada para a zona saturada do solo foi significativa. Até o presente momento, as pesquisas científicas – conforme suas condições laboratoriais e/ou ambientais – comprovaram que em casos de derramamentos de misturas de combustíveis na subsuperfície do solo, estes combustíveis ficam retidos à franja capilar e o transporte predominante é o horizontal e ocorre na franja capilar. No entanto, através deste estudo, foi observado o transporte vertical e, subsequente, migração destes compostos para a zona saturada.

O estudo sobre o efeito cossolvência do etanol na solubilidade dos compostos BTEX indicou que a presença de etanol não ocasionou um aumento na solubilidade destes compostos, assim sendo, o efeito cossolvência não foi observado. A maior fração volumétrica obtida foi de 1,91% sendo inferior aos 10%v mencionados na literatura como limiar para a ocorrência da cossolubilidade.



## **6. RECOMENDAÇÕES**

A partir das conclusões obtidas neste trabalho, recomenda-se:

- a) A continuidade do monitoramento da área experimental da Ressacada a fim de se confirmar a transferência de massa dos compostos BTEX para a zona saturada.
- b) Em trabalhos futuros, analisar concentrações de etanol e BTEX na franja capilar e, com isso, verificar a possível retenção destes compostos assim como o transporte horizontal na franja capilar.



## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIT, S. M.; AMOOZEGAR, A.; VEPRASKAS, M. J.; NIEWOEHNER, C. P. **Solute Transport in the Capillary Fringe and Shallow Groundwater: Field Evaluation.** Vadose Zone Journal, v. 7 (3), p. 890 – 898, 2008.

ADAM, G.; GAMOH, K.; MORRIS, D. G.; DUNCAN, H. **Effect of alcohol addition on the movement of petroleum hydrocarbon fuels in soil.** The Science of the Environment, v. 286, p. 15-25, 2002.

AGARWAL, A. K. **Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines.** Progress in Energy and Combustion Science, v. 33, n. 3, p. 233-271, 2007.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Glossário ANP.** Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 7 de julho de 2009.

AMERICAN PUBLIC HEALT ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** 18 ed., Washington, DC, 1992. Site: [http://isbndb.com/d/publisher/apha\\_awwa\\_wef.html](http://isbndb.com/d/publisher/apha_awwa_wef.html)

ANA - AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (Org.). **Ciclo hidrológico e as águas subterrâneas.** Disponível em: <[http://www.ana.gov.br/gesta oRecHidricos/InfoHidrologicas/mapasSIH/5-CicloHidroEAGuaSubt.pdf](http://www.ana.gov.br/gesta%20oRecHidricos/InfoHidrologicas/mapasSIH/5-CicloHidroEAGuaSubt.pdf)> Acesso em: 26 fev. 2010.

BANERJEE, S.; YALKOWSKY, S.H. **Cosolvent-induced solubilization of hydrophobic compounds in water.** Anal Chem; 60(19):2153–5. 1988.

BARBETTA, Pedro Alberto, REIS, Marcelo Menezes e BORNIA, Antonio Cezar. **Estatística para Cursos de Engenharia e Informática.** São Paulo: Atlas, 2004.

BEDIANT, P. B.; RIFAI, H. S.; NEWLL, C. J. **Ground water contamination: transport and remediation.** 2 ed. New Jersey: Prentice Hall PTR, 604p. 1997.

BERKOWITZ, B.; SILLIMAN, S. E.; DUNN, A. M. **Impact of the Capillary Fringe on Local Flow, Chemical Migration, and Microbiology.** Vadose Zone Journal 3:534–548; 2004.

BIOPACT. Disponível em: <<http://news.mongabay.com/bioenergy/2007/05/sweden-and-netherlands-ask-oecd-to.html>>. Acessado em: 21 de março de 2010.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). 2008, Resolução CONAMA 396, de 3 de abril de 2008. **Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências.** Brasília, MMA. 11 p.; LEX: DOU nº 66, de 07/04/2008, págs. 66-68. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>>. Acesso em: 11 de março de 2010.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria Ministerial n. 518, de 25 de março de 2004. Lex: DOU 26/03/2004, seção I, p 266. Disponível em: <[http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/portaria\\_518\\_2004.pdf](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/portaria_518_2004.pdf)>. Acesso em: 17 de março de 2010.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria MAPA nº 678 de 31.08.2011. Fixa em vinte por cento o percentual obrigatório de adição de etanol anidro combustível à gasolina, a partir de 1º de outubro de 2011. Lex: D.O.U.: 01.09.2011. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/>>. Acesso em: setembro 2011.

BRASIL. Lei Federal 9.433, de 8 de janeiro de 1997. **Dispõe sobre a Política Nacional dos Recursos Hídricos.** Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/Leis/L9433.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L9433.htm)>. Acesso em: 11 de março de 2010.

BRENT P. STAFFORD, N. L. C., PEDRO J. J. ALVAREZ, AND WILLIAM G. RIXEY. **Pore Water Characteristics Following a Release of Neat Ethanol onto Pre-existing NAPL.** Ground Water Monitoring and Remediation, v. 29, nº 3, p. 93 -104, 2009.

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, n. 3, p. 656-664, 2007. ISSN 0043-1354. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V73-4MFJT6M-1/2/2051b637cfaf8a26d74999700aad74f8>>.

CHEN, C. S.; LAI, Y.-W.; TIEN, C.-J. **Partitioning of aromatic and oxygenated constituents into water from regular and ethanol-blended gasolines.** Environmental Pollution, v. 156, n. 3, p. 988-996, 2008. ISSN 0269-7491. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6VB5-4SRDFHK2/2/f91fc377d5d47ddae9d18eeea41c8a81>>.

CHAPRA, S.C. **Surface Water Quality Modeling.** Ed. McGraw Hill International Editions, p.864, 1997.

CLINE P.V., DELFINO J.J., RAO S.C. **Partitioning of aromatic constituents into water gasoline and other complex solvent mixtures.** Environ Science Technol;25:914–20;1991.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Introdução a Métodos Cromatográficos.** 279 p.; 5ª Edição, Campinas; Ed. Unicamp, 1997.

COOPER, R.M.; STOCK, J.D. **Geostatistics applied to groundwater contamination II.** Application. Journal of Environmental Engineering, v.114, n.2, p.287-299, 1988.

CORSEUIL, H. X.; KAIPPER, B. I. A.; FERNANDES, M. **Cosolvency effect in subsurface systems contaminated with petroleum hydrocarbons and ethanol.** Water Research, v. 38, n. 6, p. 1449-1456, Mar 2004. ISSN 0043-1354. Disponível em: <<Go to ISI>://000220462200009 >.

CORSEUIL, H. X.; MONIER, A. L.; FERNANDES, M.; SCHNEIDER, M. R.; NUNES, C.; DO ROSÁRIO, M.; ALVAREZ, P. J. J. **BTEX Plume Dynamics Following an Ethanol Blend Release: Geochemical Footprint and Thermodynamic Constraints on Natural Attenuation.** Environmental Science & Technology 45 (8), pp.3422-3429; 2011.

COSTA, A.H.R. **Bioestimulação com injeção de nitrato em águas subterrâneas impactadas por derramamentos de gasolina com etanol.** 2008. 248 f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2008.

CRFA – **CanadianRenewableFuelsAssociation**; 2008. Disponível em: <<http://www.greenfuels.org/blog/?p=42>>. Acessado em: 21 de março de 2010.

DELLEUR, J. W.; **The Handbook of Groundwater Engineering.**Ed. CRC Press; 2º nd; 1999.

ENVIRONMENTAL PROTECT AGENCY (USA) EPA/8015A – **Aromatic Volatile Organics by Gas Chromatografia.**1996. Disponível em:<[http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/faq/faqs\\_or\\_g.htm#Purge](http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/faq/faqs_or_g.htm#Purge)>. Acesso em: 11 de março de 2010.

EPA - U. S. - Environmental Protection Agency. **How to effectively recover free product at leaking underground storage tank sites - Chapter III - Behavior of Hydrocarbons in the Subsurface.**EPA/510-R-96-001, 1996.[http://www.epa.gov/oust/pubs/fprg\\_chap3.pdf](http://www.epa.gov/oust/pubs/fprg_chap3.pdf) Acessado em: 10 de junho de 2011.

EPA - U. S. - Environmental Protection Agency. **Guidance for Data Quality Assessment, Practical Methods for Data Analysis,** EPA QA/G-9, QA96 Version, EPA/600/R-96/084, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Washington, DC, 1996.

FEITOSA, F. A. C.; MANOEL FILHO, J.; FEITOSA, E. C.; DEMETRIO, J. G. A. **Hidrogeologia: Conceito e Aplicações.** 3ª ed. rev. e ampl.; Ed. CPRM - Serviço Geológico do Brasil; 812 p.; 2008.

FERNANDES, M. **Atenuação natural da contaminação de aquífero submetido a derramamento de gasolina.** Florianópolis. Tese de doutorado em Química. Departamento de Química – Universidade Federal de Santa Catarina. 233p.;2002.

FERREIRA, S. B. **Estudos laboratoriais da análise potencial de contaminação de água e de solo por gasolina oxigenada.** São Carlos

Tese de Doutorado - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, 2000.

FERREIRA, Sérgio L. et al. **Análise por cromatografia gasosa de BTEX nas emissões de motor de combustão interna alimentado com diesel e mistura diesel-biodiesel (B10)**. Quím.Nova, vol.31, n.3, pp. 539-545; 2008.

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

FRANKLIN, W. SCHWARTZ, P. A. Domenico. **Physical and Chemical Hydrogeology**. Ed. John Wiley & Sons Inc. p. 506.; 1997.

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

FREITAS, J. G.; MOCANU, M.; ZOBY, J.; MOLSON, J.; BARKER, J. **Migration and fate ethanol-enhanced gasoline in groundwater: A modelling analysis of a field experiment**. Journal of Contaminant Hydrology, 119, 25-43; 2011.

FREITAS, J. G.; MOCANU, M.; ZOBY, J.; MOLSON, J.; BARKER, J. **Oxygenated gasoline release in the unsaturated zone, Part 2: Downgradient transport of ethanol and hydrocarbons**. Journal of Contaminant Hydrology, in press; 2011.

GOLDEMBERG, José. **Biomassa e energia**. Quím. Nova, vol. 32, n.3, pp. 582-587; 2009.

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

HEERMANN, S. E.; POWERS, S. E. **Modeling the partitioning of BTEX in water-reformulated gasoline systems containing ethanol**. Journal of Contaminant Hydrology, v. 34, n. 4, p. 315-341, 1998. ISSN 0169-7722. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V94-3V545WX-9/2/517ce282cad61e544f578d135c9243f2>>.

HILLEL, D.; **Fundamentals of Soil Physics.**New York, 413 p., 1980.

JAWITZ, J. W., ANNABLE, M. D., RAO, P. S. C. **Miscible fluid displacement stability in unconfined porous media: two-dimensional flow experiments and simulations.**J. Contam,Hydrol. 31, 211-230; 1998.

LAGE, I. C. **Avaliação de metodologias para determinação da permeabilidade em meios porosos: a área experimental da Fazenda da Ressacada, SC.** Rio de Janeiro, 2005. 86 p. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Departamento de Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

LANÇAS, F. M.; MCNAIR, H. M. **Cromatografia em Fase Gasosa - Teoria Elementar.**RevistaQuímica Nova, n. 1, p. 6 – 13; 1983.

LYMAN, W.J.; REEHL, W. F.; ROSENBLATT, D. H. **Solubility in various solvents.**Handbook of Chemical Property Estimation Methods.Eds., McGraw-Hill Book Company, New York; 1982.

MCDOWELL, C. J.; POWERS, S. E. **Mechanisms affecting the infiltration and distribution of ethanol-blended gasoline in the vadose zone.**Environmental Science and Technology. (37), pp. 1803-1810; 2003.

MACHATHA, S. G.; YALKOWSKY, S. H. **Estimation of the ethanol/water solubility profile from the octanol/water partition coefficient.** International Journal of Pharmaceutics, v. 286, n. 1-2, p. 111-115, 2004. ISSN 0378-5173.Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6T7W-4DFK9CS-3/2/ec4f76941670fb7830d1754b4f301401>>.

MALCOLM PIRNIE, Inc.**Evaluation of the fate and transport of ethanol in the environment.**Rep. 3522-001, Am. Methanol Inst., Arlington, Va.; 1998.

MASIERO, Gilmar and LOPES, Heloisa. **Etanol e biodiesel como recursos energéticos alternativos: perspectivas da América Latina e da Ásia.**Rev. bras. polít. int. vol.51, n.2, pp. 60-79; 2008.

MAXOL - **Maxol Group Ireland's**; 2008. Disponível em:  
<<http://www.maxol.ie/maxol-bioethanol-e85.html>>. Acessado em: 22 de março de 2010.

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

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). **Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis.** 2008, n.12. Disponível em:  
<[http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/noticias/2009/01\\_janeiro/Oferta\\_Biocombustiveis\\_Lxquidos.pdf](http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/noticias/2009/01_janeiro/Oferta_Biocombustiveis_Lxquidos.pdf)>. Acesso em: 12 de março de 2010.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). **Plano Decenal de Expansão de Energia 2008/2017 - Capítulo VII.** 2008. Disponível em:  
<[http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/noticias/2009/01\\_janeiro/boletim.pdf](http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/noticias/2009/01_janeiro/boletim.pdf)>. Acesso em: 12 de março de 2010.

MONCADA, M. P. H. **Estudo em laboratório de características de colapso e transporte de solutos associados à infiltração de licor cáustico em um solo laterítico.** Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do Departamento de Engenharia Civil da PUCRJ. Rio de Janeiro, 190p.; 2004.

MONTEIRO RAMOS, S. **Processos de remediação de águas subterrâneas impactadas por gasolina com etanol em diferentes condições de oxidação-redução.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental) – Departamento de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 112 p. 2010.

MORRIS, K. R.; ABRAMOWITZ, R.; PINAL, R.; DAVIS, P.; YALKOWSKY, S. H. **Solubility of aromatic pollutants in mixed solvents.** *Chemosphere*, v. 17, n. 2, p. 285-298, 1988. ISSN 0045-6535. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V74-4888JYV-1MM/2/969711c1e4ca97a0f71b269540530c00>>.

MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Organic Chemistry**. 6th Ed.: Prentice Hall, 1360p., 1992.

NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY (NREL). **Handbook for Handling, Storing, and Dispensing E85**, 2006. Disponível em: <<http://www.e85fuel.com/pdf/storing-handling-e85.pdf>>. Acesso em: 17 de março de 2010.

NIVEN, R. K. **Ethanol in gasoline: Environmental impacts and sustainability review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.9 p. 535–555; 2005.

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

NUNES, C.H.; CORSEUIL, H.X. **Importância do etanol na atenuação natural de águas subterrâneas impactadas por gasolina**. Revista Engenharia Sanitária e Ambiental, v.12, n.3, p.259-265, 2007.

RECKHORN, S.B.F.; ZUQUETTE, L.V. & GRATHWOHL, P. **Experimental investigation of oxygenated gasoline dissolution**. Journal of Environmental Engineering – ASCE, v.3, n.127, p.208-216, 2001.

SCHNEIDER, M. R. **Intemperismo de fontes de contaminação em aquíferos impactados por derramamentos de gasolina e álcool e a influência sobre o risco à saúde humana**. 2005. 175p. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.

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

SEKAB, 2010. Disponível em:  
<<http://www.sekab.com/default.asp?id=1837&refid=1956&l3=1949>>.  
Acessado em: 21 de março de 2010.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; TIMOTHY, A. N. **Princípios de Análise Instrumental**, cap. 27: Cromatografia Gasosa, 5ª ed.; Editora Bookman, pp. 621 – 639; 2002.

SILLIMAN, S. E.; BERKOWITZ, B.; SIMUNEK, J.; and M. Th. Van Genuchten. **Fluid flow and chemical migration within the capillary fringe**. Ground Water, 40:76-84; 2002.

ŠIMŮNEK, J., M. SEJNA, AND M. TH. VAN GENUCHTEN. The HYDRUS-2D package for simulating two-dimensional movement of water, heat and multiple solutes in variably saturated media. Version 2.0. IGWMC-TPS-53. Int. Ground Water Modeling Center, Colorado School of Mines, Golden. 1999.

STAFFORD, B.P., CAPIRO, N.L., ALVAREZ, P.J.J., RIXEY, W.G., **Pore water characteristics following a release of neat ethanol onto preexisting NAPL**. Ground Water Monitoring and Remediation, 29, 93-104; 2009.

STUMM, W. & MORGAN, J. J. **Aquatic Chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1981. 780p.

USDE (United States Department of Energy) – **Energy Efficiency e Renewable Energy, Biomass Program**; 2010. Disponível em:  
<[http://www1.eere.energy.gov/biomass/ethanol\\_myths\\_facts.html](http://www1.eere.energy.gov/biomass/ethanol_myths_facts.html)>.  
Acessado em: 22 de março de 2010.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Choosing the correct procedure**. Chapter two, 1996.

VICHI, Flavio Maron; MANSOR, M. T. C.; **Energia, meio ambiente e economia: o Brasil no contexto mundial**. Quím. Nova, vol. 32, n.3, pp. 757-767; 2009.

VOUDRIAS, E. A., V. NZENGUNG, and C. LI. **Removal of Light Nonaqueous Phase Liquids (LNAPLs) by Aquifer Flushing**. Waste Management, v.14 n.2, p. 115-126, 1994.

YALKOWSKY, S.H.; ROSEMANN, T. **Solubilization of drugs by cosolvents.** Yalkowsky, S.H.; Dekker, M. Techniques of Solubilization of Drugs. New York: Wiley & Sons, 1981, p. 91-134

ZHANG, Y.; KHAN, I. A.; CHEN, X.-H.; SPALDING, R. F. **Transport and degradation of ethanol in groundwater.** Journal of Contaminant Hydrology, v. 82, n. 3-4, p. 183-194, 2006. ISSN 0169-7722. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V94-4HR727D1/2/f3035342c033f290dc0de034663d1f>>.

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

**ANEXO A – Dados para a construção das plumas em relação ao fluxo subterrâneo (vista aérea) do nível 2 m de profundidade.**

**Tabela 8** - Dados da coleta realizada 1 dia após a liberação do E85.

<b>Poços</b>	<b>X (m)</b>	<b>Y (m)</b>	<b>Brometo (mg/L)</b>	<b>Etanol (mg/L)</b>	<b>BTEX (µg/L)</b>
P1	743390	6935870	0,05	0,50	2,00
P2	743391	6935870	0,05	0,50	111,86
P3	743392	6935870	0,09	0,50	86,76
P4	743390	6935869	0,05	0,50	1432,37
P5	743392	6935869	0,04	0,50	46,89
F	743391	6935869	0,20	375,97	1401,48
P6	743390	6935868	0,05	0,50	65,46
P7	743391	6935868	0,05	32,55	2,00
P8	743392	6935869	0,05	0,50	2,00
P9	743391	6935867	0,05	0,50	2,00
P10	743392	6935867	0,05	0,50	2,00
P11	743393	6935867	0,05	0,50	2,00

**Tabela 9** - Dados da coleta realizada 20 dias após a liberação do E85.

<b>Poços</b>	<b>X (m)</b>	<b>Y (m)</b>	<b>Brometo (mg/L)</b>	<b>Etanol (mg/L)</b>	<b>BTEX (µg/L)</b>
P1	743390	6935870	151,54	2904,23	21060,14
P2	743391	6935870	7504,58	81123,50	79227,53
P3	743392	6935870	25,26	187,67	8418,382
P4	743390	6935869	356,94	9557,09	46609,55
P5	743392	6935869	4,17	9007,82	11740,82
F	743391	6935869	1,87	7828,40	27581,79
P6	743390	6935868	109,04	14976,10	9751,183
P6A	743389	6935867	0,50	2,61	14,8102
P7	743391	6935868	0,50	1184,62	7216,525
P8	743392	6935869	0,75	251,97	1692,447
P9	743391	6935867	0,05	6,03	100,2362
P10	743392	6935867	0,05	6,13	112,1569
P11	743393	6935867	0,04	9,90	319,3222

**Tabela 10** - Dados da coleta realizada 42 dias após a liberação do E85.

Poços	X (m)	Y (m)	Brometo (mg/L)	Etanol (mg/L)	BTEX (µg/L)
P1	743390	6935870	0,85	57,29	9496,601
P2	743391	6935870	3,85	231,43	5738,87
P3	743392	6935870	2,14	60,72	1740,167
P4	743390	6935869	1,21	123,33	7624,19
P5	743392	6935869	664,76	14804,67	Fase Livre
F	743391	6935869	21,97	10300,27	Fase Livre
P6	743390	6935868	8,37	2168,41	22593,07
P7	743391	6935868	25,44	4018,36	Fase Livre
P8	743392	6935869	521,40	9749,68	16732,3
P9	743391	6935867	0,08	112,08	7,71565
P10	743392	6935867	46,60	4681,64	20246,04

## Coleta realizada 82 dias após a liberação do E85:

**Tabela 11** - Dados da coleta realizada 82 dias após a liberação do E85.

Poços	X (m)	Y (m)	Brometo (mg/L)	Etanol (mg/L)	BTEX (µg/L)
P1	743390	6935870	2,06	0,50	2,00
P2	743391	6935870	2,05	16,84	10911,52
P3	743392	6935870	2,84	20,36	704,63
P4	743390	6935869	3,16	133,54	14907,88
P5	743392	6935869	195,85	5241,33	0,00
F	743391	6935869	57,20	3965,34	0,00
P5A	743394	6935871	0,05	0,50	2,00
P6	743390	6935868	9,28	1135,53	3716,37
P6A	743389	6935867	0,05	0,50	2,00
P7	743391	6935868	36,59	2377,31	0,00
P8	743392	6935869	374,01	9493,16	0,00
P8A	743394	6935870	0,05	5,30	2,00
P9	743391	6935867	20,24	764,12	4792,18
P9A	743390	6935866	0,05	0,50	2,00
P10	743392	6935867	52,90	7309,79	16695,30
P11	743393	6935867	442,22	13719,30	0,00
P13	743391	6935865	0,05	3,30	6,94
P14	743393	6935866	3,07	502,86	248,71
P15	743394	6935867	1,93	6,61	2,00
P16	743396	6935869	0,05	5,21	6,25

## ANEXO B – Dados utilizados para a elaboração das plumas em corte vertical

**Tabela 12** – Dados da coleta realizada 1 dia após a liberação do E85.

Tempo (dias)	Poço	X dist (m)	Z prof (m)	Brometo (mg/L)	Etanol (mg/L)	Benzeno (µg/L)	Tolueno (µg/L)	Etilbenzeno (µg/L)	Xileno (µg/L)
1	PM02	-0,32	-2	0,05	0,05	71,68	39,18	0,50	0,50
1	PM02	-0,32	-3	0,05	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50
1	PM02	-0,32	-4	0,05	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50
1	PM02	-0,32	-5	0,05	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50
1	PM02	-0,32	-6	0,05	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50
1	PMF	0,00	-2	0,20	375,97	581,71	577,53	64,83	177,42
1	PMF	0,00	-3	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
1	PMF	0,00	-4	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
1	PMF	0,00	-5	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
1	PMF	0,00	-6	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
1	PM7	0,32	-2	0,05	32,55	36,63	27,82	0,50	0,50
1	PM7	0,32	-3	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
1	PM7	0,32	-4	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
1	PM7	0,32	-5	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
1	PM7	0,32	-6	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
1	PM08	1,27	-2	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
1	PM08	1,27	-3	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
1	PM08	1,27	-4	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
1	PM08	1,27	-5	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
1	PM08	1,27	-6	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
1	PM11	1,60	-2	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
1	PM11	1,60	-3	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
1	PM11	1,60	-4	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
1	PM11	1,60	-5	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
1	PM11	1,60	-6	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
1	PM15	3,24	-2	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
1	PM15	3,24	-3	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
1	PM15	3,24	-4	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
1	PM15	3,24	-5	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
1	PM15	3,24	-6	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50

**Tabela 13 - Dados da coleta realizada 7 dias após a liberação do E85.**

Tempo (dias)	Poço	X dist (m)	Z prof (m)	Brometo (mg/L)	Etanol (mg/L)	Benzeno (µg/L)	Tolueno (µg/L)	Etilbenzeno (µg/L)	Xileno (µg/L)
7	PM02	-0,32	-2	31,61	2813,10	10298,74	9411,08	750,01	2342,98
7	PM02	-0,32	-3	27,46	756,95	2378,06	2171,04	Fase Livre	523,05
7	PM02	-0,32	-4	0,05	25,18	629,72	754,33	85,55	227,26
7	PM02	-0,32	-5	0,11	15,83	455,11	565,32	70,52	186,90
7	PM02	-0,32	-6	0,10	13,86	445,61	607,29	78,79	215,15
7	PMF	0,00	-2	0,87	6496,29	4060,73	4480,83	461,73	1564,57
7	PMF	0,00	-3	0,05	164,65	2649,43	2880,65	292,89	984,79
7	PMF	0,00	-4	0,07	192,52	2938,74	3153,82	316,16	1061,30
7	PMF	0,00	-5	0,05	163,00	2611,29	2833,07	291,78	980,10
7	PMF	0,00	-6	0,08	160,59	2696,58	2833,38	363,31	1197,70
7	PM7	0,32	-2	0,33	6496,29	2404,37	1563,79	114,38	1447,09
7	PM7	0,32	-3	0,05	164,65	677,45	616,55	67,86	186,36
7	PM7	0,32	-4	0,03	192,52	400,30	418,06	55,36	147,68
7	PM7	0,32	-5	0,05	163,00	339,19	403,89	55,23	150,57
7	PM7	0,32	-6	0,03	160,59	486,91	661,22	86,99	250,50
7	PM08	1,27	-2	0,08	41,07	282,33	243,82	34,67	74,62
7	PM08	1,27	-3	0,05	6,33	158,71	193,55	33,34	73,42
7	PM08	1,27	-4	0,05	8,14	196,32	35,33	35,33	77,03
7	PM08	1,27	-5	0,05	7,64	212,35	281,10	41,60	96,05
7	PM08	1,27	-6	0,05	6,63	169,58	206,19	34,74	78,04
7	PM11	1,60	-2	0,15	15,86	79,02	16,02	0,50	0,50
7	PM11	1,60	-3	0,09	2,78	0,50	0,50	0,50	0,50
7	PM11	1,60	-4	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
7	PM11	1,60	-5	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
7	PM11	1,60	-6	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
7	PM15	3,24	-2	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
7	PM15	3,24	-3	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
7	PM15	3,24	-4	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
7	PM15	3,24	-5	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
7	PM15	3,24	-6	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50

**Tabela 14 - Dados da coleta realizada 20 dias após a liberação do E85.**

Tempo (dias)	Poço	X dist (m)	Z prof (m)	Brometo (mg/L)	Etanol (mg/L)	Benzeno (µg/L)	Tolueno (µg/L)	Etilbenzeno (µg/L)	Xileno (µg/L)
20	PM02	-0,32	-2	7504,58	0,50	Fase Livre	Fase Livre	Fase Livre	Fase Livre
20	PM02	-0,32	-3	315,56	8728,53	4857,09	5820,62	647,81	2026,46
20	PM02	-0,32	-4	0,16	175,26	2036,68	2355,87	244,04	756,25
20	PM02	-0,32	-5	0,27	47,51	1726,70	2249,08	254,32	797,51
20	PM02	-0,32	-6	0,06	54,17	1454,80	1980,11	235,63	748,22
20	PMF	0,00	-2	1,87	7828,40	7979,71	9257,16	Fase Livre	Fase Livre
20	PMF	0,00	-3	0,05	1571,23	2839,50	3659,30	1063,88	3951,59
20	PMF	0,00	-4	0,05	1455,05	3027,19	3454,36	472,62	1583,44
20	PMF	0,00	-5	0,06	803,01	2462,84	2924,45	528,94	1803,19
20	PMF	0,00	-6	0,05	134,04	3269,04	4477,99	0,50	6286,75
20	PM7	0,32	-2	0,32	1184,62	3020,71	3045,75	298,01	852,06
20	PM7	0,32	-3	0,06	61,78	754,48	797,06	86,29	252,57
20	PM7	0,32	-4	0,03	8,50	490,28	622,53	75,66	228,14
20	PM7	0,32	-5	0,06	7,70	410,78	531,89	61,72	192,10
20	PM7	0,32	-6	0,05	11,15	541,52	676,04	84,15	252,19
20	PM08	1,27	-2	0,75	251,97	537,11	749,23	99,46	306,64
20	PM08	1,27	-3	0,08	5,26	119,58	264,15	40,40	131,08
20	PM08	1,27	-4	0,05	6,37	265,89	418,90	54,76	171,58
20	PM08	1,27	-5	0,09	7,59	374,08	793,65	122,07	399,53
20	PM08	1,27	-6	0,03	7,86	238,36	375,98	51,69	167,80
20	PM11	1,60	-2	0,04	9,90	96,62	85,72	35,47	101,51
20	PM11	1,60	-3	0,06	3,88	46,93	26,35	0,50	8,44
20	PM11	1,60	-4	0,11	3,07	27,96	20,97	0,50	0,50
20	PM11	1,60	-5	0,04	0,50	15,11	13,45	0,50	0,50
20	PM11	1,60	-6	0,05	2,87	23,38	17,11	0,50	0,50
20	PM15	3,24	-2	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
20	PM15	3,24	-3	0,04	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
20	PM15	3,24	-4	0,04	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
20	PM15	3,24	-5	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
20	PM15	3,24	-6	0,04	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50

**Tabela 15 - Dados da coleta realizada 42 dias após a liberação do E85.**

Tempo (dias)	Poço	X dist (m)	Z prof (m)	Brometo (mg/L)	Etanol (mg/L)	Benzeno (µg/L)	Tolueno (µg/L)	Etilbenzeno (µg/L)	Xileno (µg/L)
42	PM02	-0,32	-2	3,85	231,43	5738,87	Fase Livre	Fase Livre	Fase Livre
42	PM02	-0,32	-3	2,72	110,84	3091,94	Fase Livre	Fase Livre	Fase Livre
42	PM02	-0,32	-4	0,05	4,88	207,93	1703,62	838,04	2202,03
42	PM02	-0,32	-5	0,05	5,25	208,23	1829,97	969,07	2495,38
42	PM02	-0,32	-6	0,05	5,24	234,21	1599,94	923,93	2387,01
42	PMF	0,00	-2	21,97	0,50	Fase Livre	Fase Livre	Fase Livre	Fase Livre
42	PMF	0,00	-3	0,26	200,12	5214,37	8959,83	276,00	3480,75
42	PMF	0,00	-4	0,08	110,01	4663,74	8923,76	Fase Livre	Fase Livre
42	PMF	0,00	-5	0,05	104,60	4129,38	6760,58	1163,32	2901,04
42	PMF	0,00	-6	0,04	0,50	5254,71	8977,75	Fase Livre	4003,04
42	PM7	0,32	-2	25,44	4018,36	Fase Livre	Fase Livre	Fase Livre	Fase Livre
42	PM7	0,32	-3	12,38	1837,51	Fase Livre	Fase Livre	1073,96	4914,10
42	PM7	0,32	-4	0,05	12,28	2071,30	4971,22	711,14	1677,92
42	PM7	0,32	-5	0,03	11,28	1873,01	4378,59	629,77	1548,54
42	PM7	0,32	-6	0,04	13,95	2116,82	4836,46	715,78	1759,52
42	PM08	1,27	-2	521,40	9749,68	Fase Livre	Fase Livre	Fase Livre	Fase Livre
42	PM08	1,27	-3	8,14	982,27	2021,14	4980,33	0,50	2085,65
42	PM08	1,27	-4	0,03	6,28	1163,33	2872,10	565,94	1535,03
42	PM08	1,27	-5	0,08	6,43	1152,62	2909,77	602,73	1635,96
42	PM08	1,27	-6	0,03	5,73	950,54	2388,84	458,38	1300,56
42	PM11	1,60	-2	1855,77	0,50	Fase Livre	Fase Livre	Fase Livre	Fase Livre
42	PM11	1,60	-3	390,20	0,50	Fase Livre	Fase Livre	Fase Livre	Fase Livre
42	PM11	1,60	-4	0,07	4,92	622,98	918,58	0,50	169,79
42	PM11	1,60	-5	0,04	3,97	641,85	1131,07	17,38	309,14
42	PM11	1,60	-6	0,05	3,59	498,61	848,08	0,50	183,75
42	PM15	3,24	-2	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
42	PM15	3,24	-3	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
42	PM15	3,24	-4	0,03	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
42	PM15	3,24	-5	0,03	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
42	PM15	3,24	-6	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50

**Tabela 16 - Dados da coleta realizada 82 dias após a liberação do E85.**

Tempo (dias)	Poço	X dist (m)	Z prof (m)	Brometo (mg/L)	Etanol (mg/L)	Benzeno (µg/L)	Tolueno (µg/L)	Etilbenzeno (µg/L)	Xileno (µg/L)
82	PM02	-0,32	-2	2,05	16,84	2,19	8,72	Fase Livre	Fase Livre
82	PM02	-0,32	-3	1,96	9,86	1,00	3,88	Fase Livre	6082,34
82	PM02	-0,32	-4	0,05	5,35	0,14	0,29	249,46	957,83
82	PM02	-0,32	-5	0,05	0,50	0,21	0,56	356,05	1407,67
82	PM02	-0,32	-6	0,05	0,50	0,22	0,53	357,92	1385,77
82	PMF	0,00	-2	57,20	3965,34	19,21	Fase Livre	Fase Livre	Fase Livre
82	PMF	0,00	-3	2,06	97,42	1,77	5,08	749,49	2837,03
82	PMF	0,00	-4	1,99	111,92	2,54	6,86	995,18	3770,16
82	PMF	0,00	-5	0,05	105,71	2,25	5,80	945,80	3523,13
82	PMF	0,00	-6	1,94	96,56	1,94	5,12	823,55	3070,55
82	PM7	0,32	-2	36,59	2377,31	17,43	Fase Livre	Fase Livre	Fase Livre
82	PM7	0,32	-3	49,74	1023,23	7,41	Fase Livre	Fase Livre	Fase Livre
82	PM7	0,32	-4	2,73	5,49	0,45	5,28	835,84	2692,72
82	PM7	0,32	-5	1,93	0,50	0,21	4,30	687,21	2265,29
82	PM7	0,32	-6	1,94	0,50	0,22	4,41	693,19	2272,75
82	PM08	1,27	-2	374,01	9493,16	27,95	Fase Livre	Fase Livre	Fase Livre
82	PM08	1,27	-3	57,42	849,45	3,22	7,04	1101,83	3991,30
82	PM08	1,27	-4	1,95	0,50	0,18	1,35	216,92	783,42
82	PM08	1,27	-5	2,01	0,50	0,25	1,88	320,87	1171,00
82	PM08	1,27	-6	1,92	0,50	0,16	1,19	212,74	774,15
82	PM11	1,60	-2	442,22	13719,30	7,09	Fase Livre	Fase Livre	Fase Livre
82	PM11	1,60	-3	428,71	10547,30	12,43	Fase Livre	Fase Livre	Fase Livre
82	PM11	1,60	-4	2,47	5,78	0,03	0,18	50,38	213,21
82	PM11	1,60	-5	2,16	0,50	0,03	0,19	50,82	216,43
82	PM11	1,60	-6	0,05	0,50	0,03	0,23	63,13	259,74
82	PM15	3,24	-2	1,93	6,61	0,50	0,50	0,50	0,50
82	PM15	3,24	-3	1,90	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
82	PM15	3,24	-4	1,89	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
82	PM15	3,24	-5	1,90	0,50	0,50	0,50	0,50	0,93
82	PM15	3,24	-6	0,05	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50



## ANEXO C – Cálculo da massa dissolvida.

Resultados do cálculo da massa de brometo, etanol e BTEX<sub>TOTAL</sub> para cada nível de profundidade, durante o período de monitoramento:

**Tabela 17** - Resultado do cálculo de massa dissolvida para o brometo.

BROMETO	Tempo (dias)	Massa (g) n=2 m	Massa (g) n=3 m	Massa (g) n=4 m	Massa (g) n=5 m	Massa (g) n=6 m	Massa TOTAL
	1	0,10					0,10
	7	6,57	3,25	0,04	0,04	0,05	9,95
	13	4,06	0,52	0,03	0,06	0,05	4,72
	20	1374,54	46,04	0,07	3,22	0,04	1423,90
	42	362,04	30,52	0,32	0,05	0,05	392,98
	61	131,33	134,32	16,75	0,07	0,04	282,50
	82	160,63	48,64	3,57	1,34	1,28	215,46

Obs: As lacunas em branco representam a ausência de análise.

**Tabela 18** - Resultado do cálculo de massa dissolvida para o etanol.

ETANOL	Tempo (dias)	Massa (g) n=2 m	Massa (g) n=3 m	Massa (g) n=4 m	Massa (g) n=5 m	Massa (g) n=6 m	Massa TOTAL
	1	153,37					153,37
	7	3.426,47	163,63	58,90	50,31	49,78	3749,09
	13	4.733,79	635,80	55,63	111,70	418,29	5955,21
	20	13.917,87	1.835,68	400,63	224,24	63,35	16441,76
	42	15.440,73	1.081,87	1.156,64	64,70	109,82	17853,76
	61	63.064,95	5.865,10	70,11	32,30	8,14	69040,60
	82	76.470,20	5.730,00	1.800,12	597,30	109,47	84707,09

Obs: As lacunas em branco representam a ausência de análise.

**Tabela 19** - Resultado do cálculo de massa dissolvida para o BTEX<sub>TOTAL</sub>.

BTEX	Tempo (dias)	Massa (mg) n=2 m	Massa (mg) n=3 m	Massa (mg) n=4 m	Massa (mg) n=5 m	Massa (mg) n=6 m	Massa TOTAL
	1	834,71					834,71
	7	11.579,52	3.438,56	2.742,54	2.519,65	2.775,34	23055,60
	13	25.921,50	4.961,63	4.565,76	4.762,20	3.394,35	43605,44
	20	24.655,64	6.290,81	3.862,01	3.699,02	5.681,20	44188,68
	42	228.181,04	25.199,53	11.158,86	8.536,14	9.857,58	282933,15
	61	172.493,31	25.691,01	23,63	23,34	10.912,93	209144,21
	82	5.887,70	13.117,82	8.442,49	7.007,04	6.428,90	40883,94

Obs: As lacunas em branco representam a ausência de análise.

