



Estudo geofísico de vazamento de combustível em sedimentos por meio do método do Potencial Espontâneo (SP) em escala laboratorial.

Leonardo Zani Castello – UNESP, César A. Moreira – UNESP, Antonio C.O. Braga – UNESP.

Copyright 2010, SBGf - Sociedade Brasileira de Geofísica

Este texto foi preparado para a apresentação no IV Simpósio Brasileiro de Geofísica, Brasília, 14 a 17 de novembro de 2010. Seu conteúdo foi revisado pelo Comitê Técnico do IV SimBGf, mas não necessariamente representa a opinião da SBGf ou de seus associados. É proibida a reprodução total ou parcial deste material para propósitos comerciais sem prévia autorização da SBGf.

Resumo

Aplicando o método geofísico do potencial espontâneo, por meio da técnica da perfilagem elétrica foi monitorada a variação temporal do parâmetro potencial espontâneo em sedimentos arenosos alterados devido à contaminação controlada de etanol, contidos em um tanque de monitoramento. O tanque de monitoramento contém um sistema de controle do nível de saturação, possibilitando análises das variações no parâmetro geoeletrico investigado em dois estratos geoeletricos: *insaturado* e *saturado*. O presente trabalho objetiva avaliar o comportamento do etanol num experimento que simula condições hidrogeológicas reais, bem como caracterizar as variações temporais no parâmetro geoeletricos voltagem. Este tipo de pesquisa objetiva também a geração de subsídios técnico/científico que auxiliem a compreensão de estudos de caso em ambientes naturais.

Introdução

Os combustíveis fósseis, como a gasolina e o óleo diesel, são constituídos por hidrocarbonetos, sobretudo os compostos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) e são classificados como LNAPL (fase líquida leve não aquosa), além de serem imiscíveis com água. O etanol (álcool combustível) é de origem orgânica, obtido por meio da destilação do melaço da cana-de-açúcar, e apresenta grande miscibilidade com água.

A gasolina brasileira possui uma característica peculiar, ou seja, apresenta álcool anidro (100% etanol) em sua composição para melhorar o desempenho no motor e reduzir as emissões de poluentes. O álcool foi uma solução brasileira como alternativa ao petróleo e o seu teor presente na gasolina pode variar de 20 a 24% conforme a Lei Federal nº 10.203, de 23/02/2001.

O álcool etílico ou etanol pode ser hidratado ou anidro. O álcool hidratado normalmente produzido pela destilação a partir da fermentação de biomassa, contém cerca de 95% de etanol em água, sendo utilizados nos veículos com motores a álcool e um processo posterior de destilação resulta no álcool anidro para ser adicionado a gasolina. Esta mistura torna a gasolina parcialmente miscível em água.

O comportamento de um contaminante em contato com o meio geológico está associado as suas propriedades físico-químicas e as características dos materiais que constituem meio geológico.

Devido ao uso intenso desses combustíveis, existe uma ampla rede de transporte e distribuição, sendo freqüente a ocorrência de vazamentos com impacto direto nos solos e águas subterrâneas.

A identificação e o diagnóstico de áreas contaminadas é um procedimento necessário afim de que seja possível tomar medidas de contenção da fonte poluidora e posterior remediação.

O uso combinado de poços de amostragem e métodos geofísicos constitui uma maneira adequada para identificação e o monitoramento de áreas contaminadas.

Esses métodos são utilizados principalmente nas fases de prevenção, para caracterização geológica e identificação de áreas vulneráveis, como terrenos com elevada permeabilidade e nível freático raso. Nas etapas de avaliação preliminar e diagnóstica, a geofísica pode ser aplicada para delimitação 2D e 3D de plumas de contaminação, e determinação das áreas de maior concentração de contaminantes.

Aplicações recentes da geofísica envolvem o monitoramento de áreas contaminadas por compostos derivados do petróleo, por meio da avaliação temporal para controle de fluxo, redução dos teores e possíveis alterações físico-químicas resultantes da dispersão, diluição e degradação dos compostos (MOREIRA & DOURADO, 2007; MOREIRA *et al.*, 2007; MOREIRA & BRAGA, 2009).

Experimentos controlados, seja em campo ou em escala de laboratório, são fundamentais para definição de comportamentos e valores esperados, principalmente para produtos passíveis de alteração ou degradação no ambiente geológico. Nesta linha de pesquisa é possível destacar diversos trabalhos.

Em estudos em escala laboratorial realizados por Atekwana *et al* (2004), foram realizadas medidas de condutividade aparente *in situ* associadas a medidas de distribuição de populações microbiais em um sítio controlado, contaminado por combustíveis de fase líquida não aquosa (LNAPL). Os resultados apontam picos de condutividade em alguns pontos investigados, em contraste com os modelos geoeletricos que apontam baixas condutividades. O pico de condutividade foi associado a regiões impactadas por LNAPL residual e livre. As zonas com altos valores de condutividade

coincideram com as de grande incidência de populações microbiais. Os autores constatarem uma relação direta entre atividade bioquímica das populações microbiais com valores elevados de condutividade, e sugerem a aparecimento de fluidos condutivos gerados na biodegradação dos hidrocarbonetos.

O estudo de Braga *et al.* (2008) monitorou a dinâmica de evolução de uma contaminação em escala laboratorial com o objetivo de determinar o comportamento temporal do hidrocarboneto em relação ao parâmetro físico resistividade elétrica. Os resultados sugerem um aumento da resistividade associada aos primeiros períodos pós-contaminação, seguida de uma relativa estabilidade e posterior queda dos valores e tendência de retorno às condições naturais.

Visando um estudo acerca do comportamento da gasolina com 20 % de etanol (E-20) e da gasolina pura, Ferreira *et al.* (2004) simularam um vazamento em escala laboratorial por meio de colunas de sedimentos. Os resultados apontam a maior solubilidade da gasolina E-20 em relação à gasolina pura, devido à efeitos de solvência entre o etanol e a água presente no subsolo.

O presente trabalho discute os resultados do uso do método do Potencial Espontâneo (SP) no monitoramento de um experimento em escala laboratorial, que simula a vazamento de álcool combustível em sedimentos arenosos, com objetivo de avaliar o comportamento do parâmetro voltagem durante 2742h.

Metodologia/ Problema Investigado

A utilização de modelos controlados para o estudo de contaminações possibilita o entendimento da dinâmica e do comportamento temporal desses compostos. Fenômenos de degradação, dispersão e diluição produzem alterações das propriedades físicas em solos, rochas e águas subterrâneas. As alterações das propriedades físicas do meio geológico nessas condições são passíveis de detecção pelos métodos geofísicos. Os métodos geofísicos são especialmente aplicáveis nesses casos devido à ampla gama de variação das propriedades elétricas em áreas contaminadas.

No trabalho de revisão do método do potencial espontâneo, Gallas (2005) descreve os princípios teóricos do método e suas aplicações atuais, visando explorar suas causas e aplicações atuais e remotas. Este autor descreve que o método é susceptível à ruídos de origem artificial ou natural, que eventualmente ocasionam problemas na aquisição e interpretação de dados. Dentre as interferências apontadas, é possível destacar: polarização de eletrodos, resistência de contato elevada e oscilações temporais.

Foram estabelecidas algumas conclusões sobre os fenômenos correspondentes ao método do potencial espontâneo em estudos realizados por Sato e Mooney (1960), em função de análises de estudos geofísicos anteriores que do método se utilizaram, como se segue:

- Corpos com boa condução eletrônica podem gerar a polarização espontânea.

- Nas proximidades superiores dos corpos geradores as anomalias de polarização espontânea geralmente resultam em valores negativos.
- Os valores de potencial espontâneo normalmente são de baixo valor, variando de centésimos de mV a pequenas unidades de V.
- O corpo deve se encontrar, mesmo que parcialmente, na zona de oxidação ativa.
- O potencial espontâneo é relativamente estável no tempo.

Foram realizados ensaios geofísicos de referência no local de estudo, visando caracterizar o comportamento natural da área sem a presença do contaminante. Com isso, foi possível o estabelecimento de comparações nos valores obtidos no *background* da área em relação aos medidos nos ensaios que analisaram os sedimentos com a presença do etanol, em função do tempo.

Os ensaios geofísicos foram desenvolvidos em um tanque de fibra de vidro, com as seguintes dimensões na parte útil: 2,34 m (comprimento) x 1,34 m (largura) x 0,47 m (altura), preenchido por areia de granulometria fina a média (Figura 1). Nesse tanque foi simulado vazamento do combustível álcool etílico hidratado (Figura 01).

Foi mantido de forma constante um horizonte insaturado e um horizonte saturado, por meio da permanência de um nível freático a uma profundidade média de 10,0 cm. Para o controle da saturação no tanque, foram instalados três poços de controle (P), construídos com tubos de PVC, com 50,0 cm de comprimento e 6,0 cm de diâmetro (Figura 01).

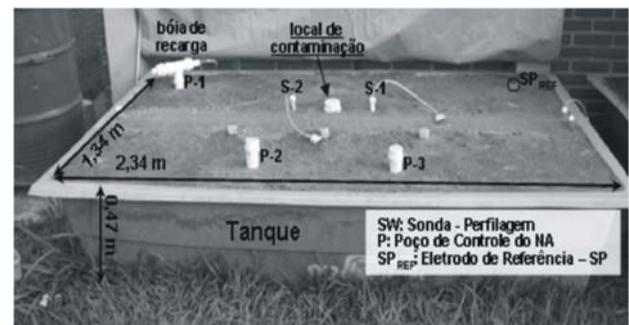


Figura 01 - Local de desenvolvimento da pesquisa.

Pequenos furos na parte inferior permitiram a entrada de água no sistema. Com o objetivo de estabelecer a mínima variação do nível freático, a recarga do sistema foi mantida partir de um sistema de controlado de abastecimento instalado no poço P-1.

As leituras do parâmetro voltagem foram realizadas por meio de duas sondas (S-01 e S-02) (Figura 02) instaladas desde a superfície até a base do tanque, na posição vertical. O vazamento simulado foi efetivado de forma pontual no centro do tanque, por meio da introdução de 20 litros de álcool combustível.

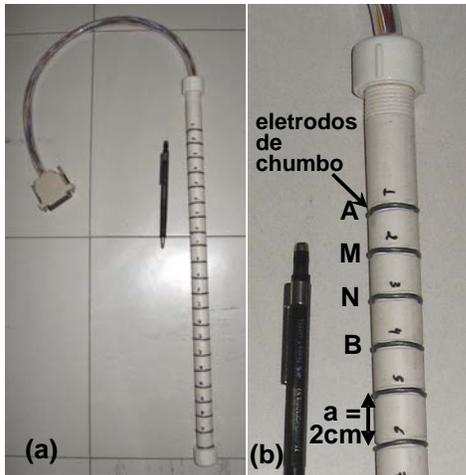


Figura 02 – Sondas Elétricas (perfilagem).

A comunicação entre as sondas elétricas e o equipamento foi estabelecida através de cabos elétricos. Os cabos elétricos contêm os fios que fazem a conexão elétrica entre o dispositivo e o equipamento.

Para as perfilagens elétricas adotou-se o arranjo de base fixa para leituras de voltagem (SP).

Esta é uma técnica consagrada em investigações geofísicas nos interiores de furos de sondagem em solos e rochas, cujo princípio foi adaptado as especificidades do presente experimento, sob a forma de duas sondas com 21 eletrodos confeccionados em anéis de chumbo).

O arranjo pólo-dipolo foi utilizado nas leituras, com espaçamento $AM = MN = a = 4,0$ cm, com deslocamento das leituras a cada 2,0 cm, cujo ponto de atribuição da leitura é o local do eletrodo M (Figura 03).

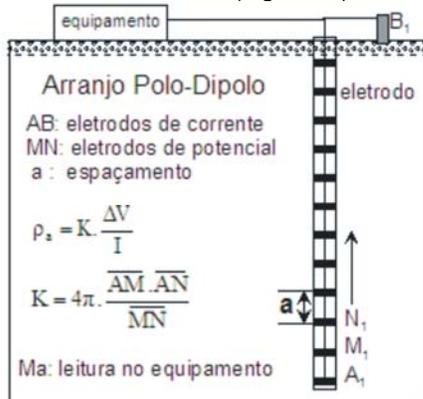


Figura 03 – Esquema do procedimento de aquisição de dados.

Foi utilizado o resistivímetro Terrameter SAS 4000, fabricado pela ABEM (Suécia), com resolução de $1\mu V$. Este equipamento é calibrado para medidas de resistividade por meio de ciclos periódicos de corrente elétrica alternada e de baixa frequência, procedimento que permite a filtragem de ruídos do sinal adquirido.

Caracterização do Contaminante

O etanol ($CH_3 CH_2OH$), também chamado álcool etílico, é uma substância obtida da fermentação de açúcares. No Brasil, esta substância é muito utilizada como combustível de motores de explosão, constituindo assim um mercado em ascensão.

O etanol é o mais comum dos álcoois. Os álcoois são compostos que têm grupos hidroxila ligados a átomos de carbono. Podem ser vistos como derivados orgânicos da água, em que um dos hidrogênios foi substituído por um grupo orgânico.

O etanol ou álcool etílico hidratado combustível (AEHC) é um produto resultante da destilação final decorrente do processo de obtenção de açúcar de cana, caracterizado como uma mistura hidroalcoólica com teor alcoólico mínimo de 92,6° INPM. O produto foi especificado pela ANP por meio da Resolução ANP nº 36, de 6/12/2005.

Utilizado principalmente como combustível para veículos e também como produto de limpeza doméstica ou industrial, quando utilizado nas concentrações recomendadas.

São estabelecidas as especificações técnicas do Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC), comercializados por diversos agentes econômicos no território nacional, como destinado para utilização como combustível para motores de combustão interna com ignição por centelha, enquanto o Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) é destinado para a mistura com gasolina tipo A, para a formulação da gasolina tipo C. (ANP, 2002).

Estudos sobre a importância do etanol na atenuação natural de águas subterrâneas impactadas por gasolina foram realizados por Nunes et al (2007). Foram avaliados os resultados de um experimento de derramamento controlado de gasolina brasileira em água subterrânea durante 6,5 anos. A exaustão do etanol aos 32 meses de monitoramento, e a significativa redução de mais de 90% da massa máxima dos compostos BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno) dissolvidos no meio aos 79 meses, demonstraram a eficácia da atenuação natural nas contaminações de águas subterrâneas. Somente após a exaustão do etanol, ocorrida após 32 meses, foi iniciada a redução de massa de BTEX. Os resultados revelam que a biodegradação do etanol permitiu a formação de uma barreira natural que, após a sua completa degradação, acelerou a taxa de biodegradação dos BTEX e impediu o avanço da pluma.

Resultados

A possibilidade de controle sobre os valores dos níveis d'água nos ensaios geoeletricos possibilitou análises dos resultados considerando as variações do parâmetro medido sob a influência da água em nível constante.

Foram estabelecidos resultados em dois estratos geoeletricos na análise das variações temporais: *saturado e insaturado*.

A determinação dos estratos geoeletricos considera a influencia da água nas variações dos parâmetros geoeletricos investigados, portanto adotou-se dois níveis para cada estrato geoeletrico nas análises médias dessas variações. Para o estrato geoeletrico insaturado, adotou-se o nível insaturado 01 (Ni01) e nível insaturado 02 (Ni02), e para o estrato geoeletrico saturado adotou-se o nível saturado 01 (Ni01) e o nível saturado 02 (Ni02).

As curvas de potencial espontâneo (SP) referentes ao ensaio de referencia apresentam os comportamentos iniciais do potencial natural dos sedimentos saturados e insaturados sem a influencia do contaminante (etanol) (Figura 4-A).

Após 4 horas de contaminação os valores da superficie dos sedimentos apresentaram valores de 25,0mV e 0,7mV, respectivamente para as sondas PERF-01 e PERF-02 (Figura 4-B).

A faixa insaturada dos sedimentos apresentou aumento nos valores de potencial espontâneo (112,0mV e 36,0mV) seguidos de decréscimo desses valores nas proximidades do NA (23,0mV e -21,9mV).

Os sedimentos saturados apresentaram valores de SP convergentes para as duas sondas. Esses valores apresentaram pequenas variações sob a influencia da água, apresentando valores médios de -8,0mV.

As curvas de SP posteriores a que compreendem as 52 horas após a contaminação apontam valores correlatos para os sedimentos saturados e insaturados.

Os padrões de variações dessas curvas sugerem o estabelecimento de diferenças nos valores obtidos pelas sondas acima do nível d'água, e posterior convergência desses valores nas proximidades do NA.

As curvas obtidas após 28 horas e 52 horas após a contaminação revelam similaridades nos valores respectivos de SP para cada ensaio.

Os valores da superficie dos sedimentos apresentam valores distintos para as sondas, com valores negativos na SW-02 e positivos na SW-01. Os valores apresentam aumentos na faixa saturada e convergem seus valores para nas proximidades do NA, próximos a -25mV.

As médias dos valores de SP para as faixa do NA para 28 horas e 52 horas foi 60mV e 90mV, respectivamente.

As curvas apontam um decréscimo nos valores desse parâmetro no topo da faixa saturada dos sedimentos, para valores próximos de -40mV, seguido por um leve aumento e posterior estabilização em -12,0mV.

Após 78 horas da contaminação os valores do topo da faixa insaturada revelam valores de 50mV, seguido de aumento nesse valores para 140mV e posteriores decréscimos nas proximidades do nível d'água para -40mV. O topo da faixa saturada dos sedimentos apresenta valores de potencial espontâneo de 75mV, seguidos de diminuição e relativa estabilidade nos horizontes inferiores dessa faixa, para valores próximos de -50mV (Figura 4-C).

Na fase final do monitoramento, após 1158 horas da contaminação, as curvas de potencial espontâneo apresentam valores oscilantes para a faixa insaturada, com valores médias de 22mV topo dessa faixa dos sedimentos. As variações nessas curvas se revelam entre 10mV a -50mV. A faixa saturada dos sedimentos apresenta uma nítida estabilidade desse parâmetro em valores próximos de -70mV.

Os valores obtidos após 2406 horas da presença do contaminante revelam os mesmos padrões de variação desse parâmetro na faixa saturada e insaturada. Os sedimentos insaturados revelam variações médias entre 140mV e -40mV. A faixa saturada dos sedimentos aponta valores relativamente constantes de SP, em torno de -70mV (Figura 4-D).

Discussão e Conclusões

As profundidades investigadas, em ordem crescente dos níveis foram 2,6cm (Ni01), 7,7cm (Ni02), 13,1cm (Ns01) e 19,0cm (Ns02). Os valores dos níveis d'água dos ensaios realizados foram registrados por meio dos poços P-01 e P-02, e seus valores indicam um valor médio de 10,0cm para as perfilagens elétricas.

O potencial espontâneo mede diretamente os processos de oxidação, refletindo o Eh conjugado ao potencial de fluxo. Os valores negativos obtidos para o Eh nas águas de saturação dos sedimentos coincidem com os padrões de estabilidade obtidos para o potencial espontâneo nas perfilagens elétricas. Esses padrões mostram valores majoritariamente negativos para a faixa saturada dos sedimentos, que podem ser atribuídos aos baixos valores de Eh medidos nas águas de saturação, e valores de SP oscilantes na faixa insaturada dos sedimentos, que pode ser associada à baixa diluição do contaminante gerando variações nos potenciais espontâneos nos horizontes dessa faixa dos sedimentos.

Os resultados de potencial espontâneo foram claros e de baixa interferência. É evidente a influencia da saturação em água. Os valores de SP mostram grandes variações na faixa insaturada dos sedimentos, enquanto que fica evidenciada uma convergência e posterior estabilidade dos valores faixas saturadas.

As análises gráficas das variações temporais do parâmetro físico estudado para as perfilagens elétricas, permitiram o estabelecimento de padrões de evolução para a faixa saturada e insaturada dos sedimentos.

Agradecimentos

Este trabalho contou com o apoio da Coordenadoria de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior – CAPES, sob a forma de bolsa, e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP.

Referências

- ATEKWANA, E.A.; SAUCK, W.A.; WERKEMA JR, D.D. Investigations of geoelectrical signature at a hydrocarbon contaminated site. *Journal of Applied Geophysics*, nº 44, p. 167-180, 2000.
- BELLER, H. R.; GRBIC-GALIC, D; REINHARD, M. Microbial degradation of toluene under sulfate-reducing conditons and influence of iron on the processes. *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 58, no3, p.786-793, 1992.
- BRAGA, A. C. O.; MOREIRA, C. A.; CARDINALLI, M. T. Variação temporal da resistividade elétrica em contaminação por gasolina. *Geociências*, vol. 27, no4, p.517-525, 2008.
- CASSIDY, D. P.; WERKEMA, D. D. JR.; SAUCK, W.; ATEKWANA, E.; ROSSBACH, S.; DURIS, J. The Effects of LNAPL Biodegradation Products on Electrical Conductivity Measurements. *Journal of Environmental & Engineering Geophysics*, v. 6, nº 1, pg 47-52, 2001.
- DRASKOVITS, P.; HOBOT, J.; VERO, L.; SMITH, B. Induced-polarization surveys applied to evaluation of groundwater resources. *Society of Exploration Geophysicists*, p. 379-396, 1990.
- FERREIRA, M.F.; OLIVEIRA, E.; DUARTE, U. Comportamento da gasolina com etanol (E-20) e da gasolina pura após a simulação de um vazamento em colunas de laboratório. *Revista do Instituto de Geociências-USP*, v. 4, n.2, p. 91-102, 2004.
- GRADY, C. P. L.; DAIGGER, G. T.; LIM, H. Biological wastewater treatment. *Marcel Dekker*, New York, 2oed., 1999, 1096p.
- GRBIC-GALIC, D. & VOGEL, T. M. Transformation of Toluene and Benzene by Mixed Methanogenic Cultures. *Applied and Environmental Microbiology: American Society for Microbiology*, vol 53, nº 2, p. 254 – 260, 1987.
- LIMA, O.A.L.; SATO, H.K.; PORSANI, M. J. Imaging industrial contaminant plumes with resistivity techniques. *Journal Applied Geophysics*, v. 34, n. 2, p.93-108, 1995.
- MARQUES, F. Vias para avançar como líder do etanol. *Pesquisa Fapesp*, nº149, p. 20-25, 2009.
- MOREIRA, C. A & DOURADO, J. C. Monitoramento da Atenuação Natural de pluma de contaminação pelo método de Radar de Penetração no Solo (GPR). *Revista Brasileira de Geofísica*, vol. 25, no4, p. 389-398, 2007.
- MOREIRA, C. A.; AQUINO, W. F.; DOURADO, J. C. Aplicação do método Eletromagnético Indutivo (EM) no monitoramento de contaminantes em subsuperfície. *Revista Brasileira de Geofísica*, vol. 25, no4, p. 413-420, 2007.
- MOREIRA, C. A. & BRAGA, A. C. O. Aplicação de métodos geofísicos no monitoramento de área contaminada sob Atenuação Natural. *Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental*, vol. 14, no2, p.257-264, 2009.
- ORELLANA, E. *Prospeccion Geoelectrica en Corriente Continua*, Biblioteca Técnica Philips, Madrid: Paraninfo, 523 p, 1972.
- WARD, S.H. Resistivity and induced polarization methods. *Society of Exploration Geophysicists*, v. 10, nº 5 p. 147-189, 1990.
- WERKEMA JR., D.D., ATEKWANA, E.A., ENDRES, A.L., SAUCK, W.A., CASSIDY, D.P. Investigating the geoelectrical response of hydrocarbon contamination undergoing biodegradation. *Geophysical Research Letters*, v. 30, nº12. 2003.

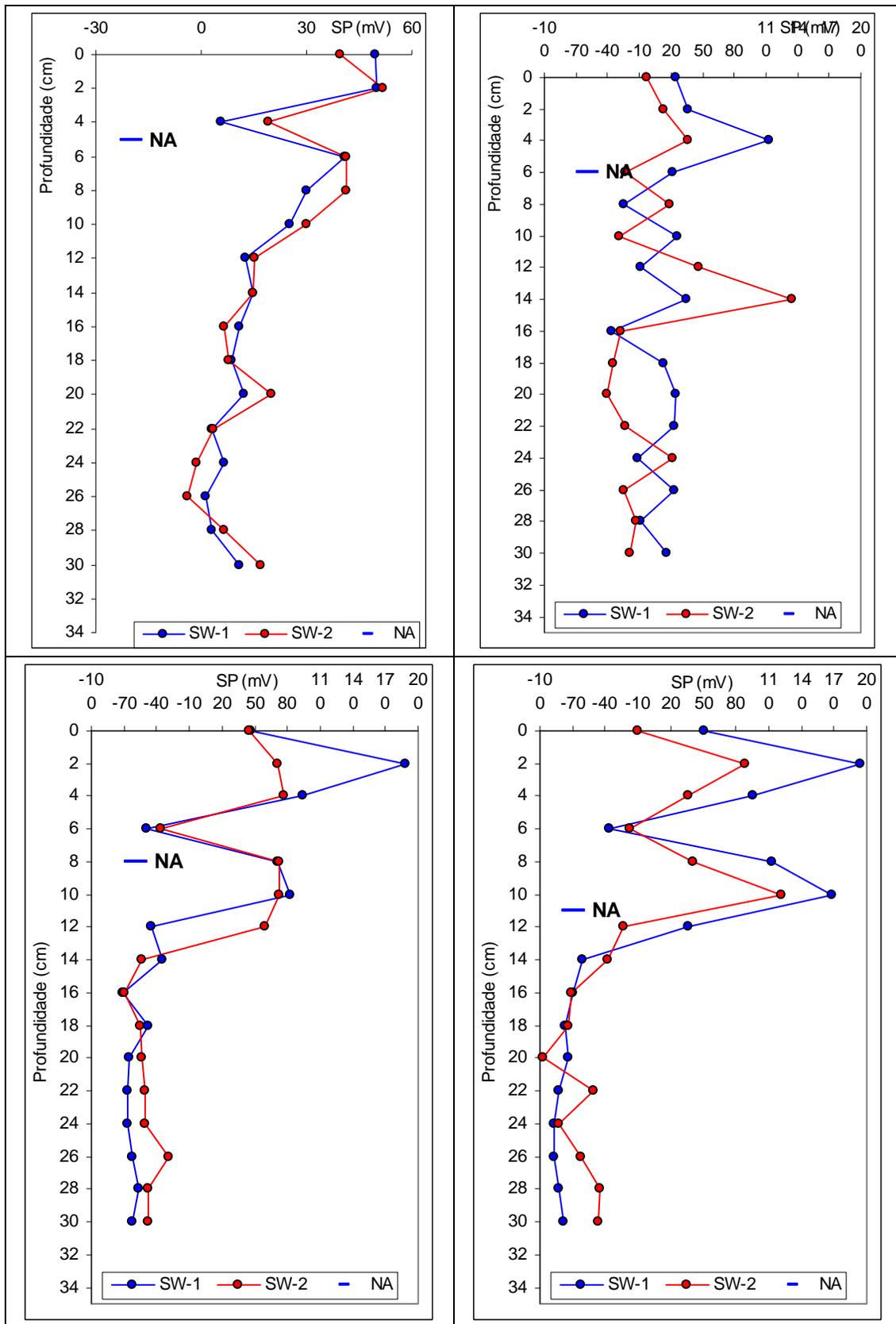


Figura 04 – Curvas de Potencial Espontâneo: A) Referência, B) 4 horas, C) 78 horas, D) 2406 horas