

ANÁLISE NUMÉRICA COM TRANSPORTE E BIODEGRADAÇÃO DE MISTURAS DE BENZENO-ETANOL DISSOLVIDO NA ÁGUA SUBTERRÂNEA

Lizardo Romero Velásquez¹; Eurípedes do Amaral Vargas Jr²; Patrícia Österreicher-Cunha³

Resumo: Analisou-se o estudo dos processos de transporte e biodegradação do benzeno e da mistura benzeno-etanol em um solo contaminado, através de simulações em diferentes modelos. Nas simulações foi utilizado o programa de elementos finitos *FEFLOW 6.1*, para análise de fluxo e transporte de contaminantes. No estudo incorporou-se satisfatoriamente o modelo de reação cinético de Monod multiplicativo (utilizado nas simulações realizadas), para problemas de transporte de contaminantes, no módulo de reação definido pelo usuário (*FEMATHED*) do programa *FEFLOW 6.1*. Simulou-se o comportamento de um bloco de solo residual *in situ* contaminado com benzeno, para encontrar os valores de parâmetros de Monod e da população bacteriana, usando dados experimentais da dissertação de Martins (2010). Como aplicação dos procedimentos estudados, foram simuladas duas colunas em PVC com amostras indeformadas do mesmo solo residual (lisímetros), onde foi fornecida uma solução contaminante na direção vertical, contrária à gravidade, com a finalidade de avaliar ao longo da coluna, a biodegradação dos compostos de benzeno e a influência do etanol nesse processo. Além disso, avaliou-se o atraso da degradação do benzeno por causa da presença do etanol na zona saturada e pelo aumento de biomassa nos domínios simulados.

Abstract: Was analyzed the transport and biodegradation processes of benzene and benzene/ethanol mixture in a contaminated soil using different simulation models. In the simulations, the *FEFLOW 6.1* finite element software was employed for flow and transport of contaminants analysis. The study successfully incorporated the kinetic reaction model of multiplicative Monod (used in the simulations) for contaminant transport problems, in a user-defined reaction module (*FEMATHED*) of the *FEFLOW 6.1* software. The behavior of a benzene contaminated *in situ* soil-block was simulated to find the values of Monod parameters and bacterial population, using experimental data from Martins (2010). As an application of the studied procedures, two lysimeters containing columns of undisturbed residual soil were provided with a contaminant solution in the vertical direction opposite to gravity, in order to evaluate the biodegradation of benzene and the influence of the ethanol in the process along the column. In addition, the delay of benzene degradation due to the presence of ethanol in the saturated zone and the increasing in biomass in the simulated domains were evaluated.

Palavras-chaves: Contaminação, biodegradação, modelo cinético de Monod, modelagem numérica, colunas.

¹Mestrado em Engenharia Civil na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil. PUC-Rio, R. Marquês de São Vicente, 225 - Gávea, Rio de Janeiro - RJ, Brasil. CEP 22451-900. lromero09298@hotmail.com

²Professor do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil. PUC-Rio, R. Marquês de São Vicente, 225 - Gávea, Rio de Janeiro-RJ. CEP 22451-900. vargas@puc-rio.br

³Pesquisadora da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Campus Universitário PUC-Rio, R. Marquês de São Vicente, 225 - Gávea, Rio de Janeiro - RJ, Brasil. CEP 22451-900. osterr@esp.puc-rio.br

1.- INTRODUÇÃO

Atualmente, um dos pontos importantes tratados na área de geotecnia ambiental refere-se aos estudos da contaminação do solo e das águas subterrâneas por produtos químicos orgânicos e inorgânicos. Estes estudos envolvem, basicamente, a determinação dos parâmetros físicos e químicos dos compostos (contaminantes), bem como a forma pelos quais estes se movem, quando dissolvidos, na água subterrânea [1]. Estudos em solos brasileiros têm relevância devido ao clima tropical do país, à presença de solos residuais e ao elevado percentual de etanol na gasolina.

2.- MODELO DE REAÇÃO CINÉTICA DE MONOD MULTIPLICATIVO

Considera múltiplo limitante, envolvem três espécies: doador de elétrons (C_1 [ML⁻³]), acceptor de elétrons (C_2 [ML⁻³]) e biomassa bacteriana (b_1 [ML⁻³]). Na aproximação cinética dual, doador e acceptor contribuem para controlar toda a biomassa do sistema [2]. A dependência de Monod em cada nutriente é expressa nas Equações. (1), (2) e (3):

$$r_1 = \frac{dC_1}{dt} = -u_{\max} X_1 \left(\frac{C_1}{K_1 + C_1} \right) \left(\frac{C_2}{K_2 + C_2} \right) \quad (1)$$

$$r_2 = \frac{dC_2}{dt} = -\frac{Y_{C_1}}{Y_{C_2}} u_{\max} X_1 \left(\frac{C_1}{K_1 + C_1} \right) \left(\frac{C_2}{K_2 + C_2} \right) \quad (2)$$

$$r_X = \frac{dX_1}{dt} = Y_{C_1} u_{\max} X_1 \left(\frac{C_1}{K_1 + C_1} \right) \left(\frac{C_2}{K_2 + C_2} \right) - bX_1 \quad (3)$$

Onde: r_1 [ML⁻³T⁻¹] é a taxa de degradação do doador de elétrons; r_2 [ML⁻³T⁻¹] é a taxa de degradação do acceptor de elétrons, e, r_X [ML⁻³T⁻¹] é a taxa de crescimento da biomassa.

As equações acima foram adequadas e utilizadas no modelo de biodegradação para simular os processos de biodegradação do etanol, benzeno, consumo do oxigênio; e o crescimento dos degradadores aeróbios e anaeróbios de etanol e do etanol/benzeno.

3.- RESULTADOS

3.1.- Validação do modelo incorporado.

Realizado para validar o modelo de reação cinética de Monod multiplicativo e ser utilizado nas simulações, cujas equações foram incorporadas satisfatoriamente no módulo *FEMATHED* incluído no programa *FEFLOW 6.1*; utilizando o mesmo modelo desenvolvido na dissertação de mestrado de Diego E. Gómez, 2007 [3], da *Rice University - Houston Texas - USA*; quem utilizou o programa *MODFLOW/RT3D/GSIM*; com o mesmo domínio do modelo (fonte de contaminação constante), e os mesmos valores dos parâmetros; foram reproduzidos e comparados dois exemplos da dissertação referida; sendo: (1) somente benzeno (10 mg/l), com consumo de oxigênio, (2) benzeno e etanol (1000 mg/l de etanol), com fornecimento ilimitado de oxigênio; resultados são mostrados na tabela 1.

Tabela 1 - Comprimento máximo da linha central ao alongamento da pluma, para a simulação de concentração constante na zona de origem, na pesquisa de Gomez (2007) e nesta pesquisa.

Comprimento máximo da linha centra da pluma	Pesquisa de Gomez (2007)	Nesta pesquisa
Só benzeno (linha base) (m).	45,70	49,73
Mistura de benzeno com etanol + O ₂ (m).	13,10	16,26
Alongamento da pluma do benzeno (%).	-71	-67,30

3.2.- Retroanálise de parâmetros

Foi realizado com o objetivo de obter a concentração de bactérias aeróbias e anaeróbias degradadoras de benzeno em um solo residual de gnaisses, atingindo os valores máximos e mínimos da concentração do benzeno (305 mg/l) da curva de biodegradação do bloco de solo indeformado *in situ*, com parâmetros de Monod utilizados, segundo as diferentes pesquisas. A retroanálise foi baseada no trabalho desenvolvido por Martins 2010 [4], na Universidade Federal de Viçosa - Minas Gerais; após três tentativas e foi possível atingir as concentrações de benzeno da curva de campo analisada (Tabela 2).

Tabela 2 – Populações iniciais de bactérias encontradas, nas diferentes tentativas.

População bacteriana	1º tentativa	2º tentativa	3º tentativa	Justificação
Aeróbica de benzeno	8.8 mg/l	20 mg/l	40 mg/l	Aeróbias assumidas
Anaeróbia do benzeno	0.88 mg/l	2 mg/l	4 mg/l	Assume 10% das aeróbias

3.3.- Exemplos de aplicação em coluna de solo (lisímetro)

Como aplicação do modelo incorporado realizou-se a modelagem de duas colunas de solo em 2D com fluxo em 1D, do mesmo solo utilizado na retroanálise; uma coluna foi misturada com benzeno e a outra, com benzeno/etanol. Os parâmetros de Monod, a concentração do benzeno (305 mg/l) foram os mesmos da retroanálise, a concentração do etanol foi de 3150 mg/l; para a modelagem da coluna com benzeno, utilizou-se a concentração de bactérias aeróbias e anaeróbias obtidas na retroanálise (Tabela 2).

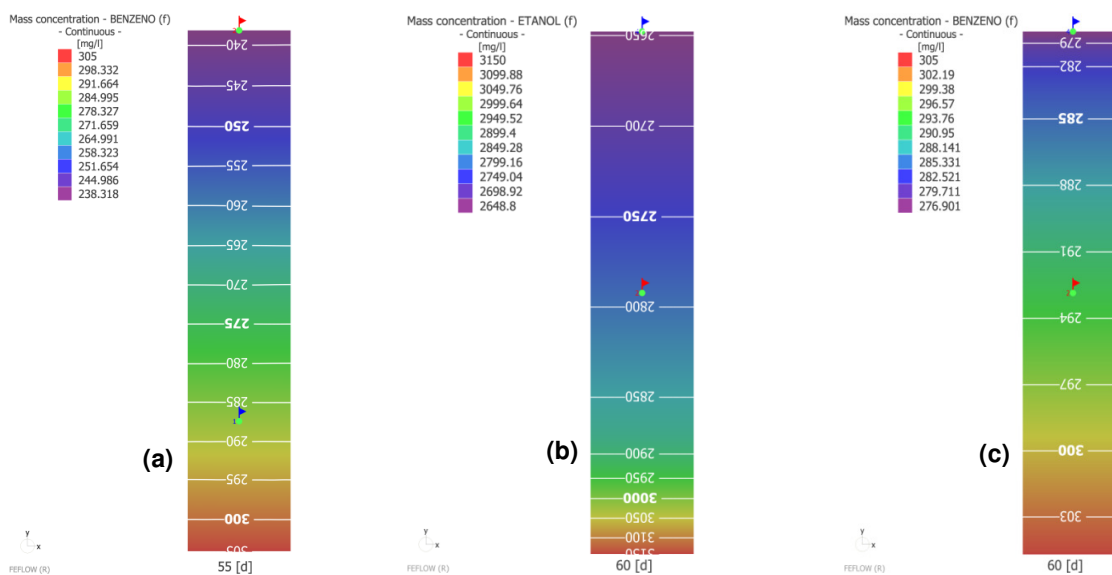


Figura 1 - Isolinhas de avanço de concentração de: benzeno (a), na mistura de somente benzeno; e do etanol (b), benzeno (c), na mistura de benzeno/etanol com o aumento da população de bactérias.

Para a coluna de solo misturada com benzeno/etanol, foram adotados dados da biodegradação do etanol (tabela 3). Na tabela 4 mostra-se a concentração do benzeno na base e no topo da coluna de solo, de acordo com o tempo e a população bacteriana encontrada na retroanálise. A tabela 5 mostra a concentração de benzeno e etanol na base e no topo atingido após 42 dias de simulação, assim como sua degradação.

Tabela 3 - Populações iniciais de bactérias para o benzeno e o etanol.

Populações iniciais bacterianas	Concentração	Justificação
Aeróbia de etanol	17,6 mg/l	Duplo da população de benzeno
Aeróbica de benzeno	8,8 mg/l	Atingido no cenário 2
Anaeróbia do etanol	8,8 mg/l	Mesmo assumido
Anaeróbica do benzeno	0,88 mg/l	Atingido no cenário 2.

Tabela 4 - Concentração do benzeno na coluna do solo, variando o tempo.

Concentração do benzeno	0 - 14 dias	14 - 16 dias	16 - 42 dias
Na base da coluna	305	305	305
No topo da coluna (mg/l)	275,75	257,40	217,40
% degradação	9,59	15,61	28,72

Tabela 5 - Concentração na base e no topo de etanol e benzeno da coluna

Concentração	Na base (mg/l)	No topo (mg/l)	% de degradação
Benzeno	305	276,90	9,21
Etanol	3150	2648,80	15,91

4.- CONCLUSÕES

O rápido esgotamento do oxigênio foi o mais influente nos mecanismos de alongamento da contaminação nos domínios simulados e tornou o meio anaeróbio.

No topo da coluna com benzeno, este atingiu a concentração de 217,42 mg/l; e, na coluna com mistura benzeno/etanol, de 276,90 mg/l.

As colunas de solo são mais anaeróbicas que no domínio de validação (Item 3.1); devido à alta concentração de etanol que aumenta a biomassa de bactérias devido à degradação constitutiva do etanol por todas as bactérias. Isso levou ao esgotamento mais rápido de oxigênio, logo, à instalação da anaerobiose. O etanol continua elevando-se, temos aumento de bactérias anaeróbicas, que também degradaram o etanol.

As populações microbianas atingiram na zona de origem de contaminação, valores estacionários muito rápidos, variando em diferentes domínios dos modelos simulados.

5.- BIBLIOGRAFIA

[1] CAMPOS, J. L. E. - **Análise numérica do transporte de contaminantes em meios porosos com reações químicas**; Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil, Rio de Janeiro, 1999.

[2] BORDEN, R. C; BEDIANT, P. B. - **Transport of dissolved hydrocarbons influenced by oxygen-limited biodegradation**; Theoretical development, water resources research13, p1973-1982, 1986.

[3] GOMEZ, D. E. - **Simulação do efeito de etanol no comprimento da pluma do benzeno utilizando RT3D com uma interação do modulo geral do substrato**; Dissertação de mestrado, Rice University, Houston - Texas, 2007.

[4] MARTINS, C. P. - **Construção, instrumentação e monitoramento de um lisímetro in Situ para avaliação da biodegradação de benzeno e tolueno em solo residual de gnaiss**; Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2010.