

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

Camila Correia Müller

**INVESTIGAÇÕES FORENSES E A PREVISÃO DA IDADE DA
FONTE EM ÁREAS CONTAMINADAS POR GASOLINA COM
ETANOL**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Henry Xavier Corseuil

Florianópolis
2013

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

Müller, Camila Correia
Investigações forenses e a previsão da idade da fonte em
áreas contaminadas por gasolina com etanol / Camila
Correia Müller ; orientador, Henry Xavier Corseuil -
Florianópolis, SC, 2013.
121 p.

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

Inclui referências

1. Engenharia Ambiental. 2. Água Subterrânea. 3. Idade
da Fonte. 4. Gasolina com Etanol. 5. Modelagem. I.
Corseuil, Henry Xavier. II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.
III. Título.

"Investigações forenses e a previsão da idade da fonte em áreas contaminadas por gasolina com etanol"

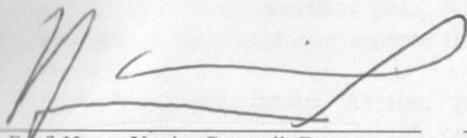
CAMILA CORREIA MÜLLER

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

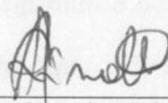
MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL

na Área de Engenharia Ambiental.

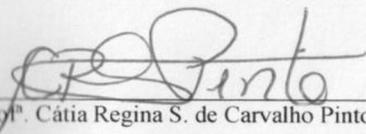
Aprovado por:



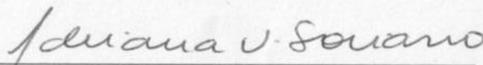
Prof. Henry Xavier Corseuil, Dr.
(Orientador)



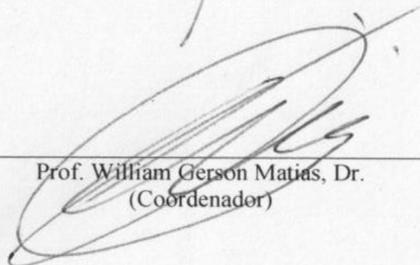
Prof. Alexandra Rodrigues Finotti, Dr.ª



Prof.ª Cátia Regina S. de Carvalho Pinto, Dr.ª



Prof.ª Adriana Ururahy Soriano, Dr.ª



Prof. William Gerson Matias, Dr.
(Coordenador)

FLORIANÓPOLIS, SC – BRASIL
OUTUBRO/2013

AGRADECIMENTOS

Ao professor Henry, pela orientação e enorme oportunidade de desenvolvimento.

Aos colegas e amigos do Laboratório REMAS, sempre dispostos a ajudar, trabalhar e dar boas risadas; agradeço especialmente à amiga Débora.

Ao Mário por seus conselhos e amizade.

Às membras da banca que contribuíram positivamente com a melhoria do trabalho, professoras Adriana, Cátia e Alexandra.

Ao CENPES/PETROBRAS pelo financiamento do estudo.

Aos meus queridos pais, Airton e Ana, por todo apoio, amor, respeito e confiança que sempre tiveram em mim e nos caminhos que escolhi.

Ao meu irmão Ayrton, pessoinha que admiro muito, por compartilhar sua visão do mundo comigo.

Aos meus anjos da guarda.

What is important is to keep learning, to enjoy challenge, and to tolerate ambiguity. In the end there are no certain answers.

Martina Horner

RESUMO

Investigações ambientais forenses são comumente realizadas para determinar as responsabilidades penais e civis associadas ao impacto da contaminação antrópica sobre a saúde humana ou sobre o meio ambiente. A crescente utilização global de biocombustíveis pode aumentar significativamente o risco de acidentes ambientais com estes compostos, como por exemplo, a gasolina com etanol. As aplicações forenses para o caso de misturas contendo gasolina e etanol ainda não estão bem estabelecidas e a não inclusão do etanol na modelagem dos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) pode acarretar em estimativa equivocada de idade da fonte de contaminação. Neste trabalho dois métodos foram utilizados para estimar a idade da fonte de um derramamento controlado de gasolina comercial brasileira (que contém etanol): o método das razões de BTEX e a modelagem de contaminantes na subsuperfície. Para a aplicação do método das razões de BTEX foram utilizados dados de campo das concentrações de BTEX medidas em água. Na modelagem foi utilizado o modelo matemático SCBR (Solução Corretiva Baseada no Risco), que considera a interferência do etanol sobre o transporte e transformação dos hidrocarbonetos de petróleo para os casos de contaminação por combustíveis onde há adição de etanol, calibrado com as concentrações de etanol e benzeno de um poço perto da fonte do experimento. O método das razões de BTEX não foi adequado para determinar a idade do derramamento e apresentou erro de 53% a 1740% com relação ao tempo real do experimento. A calibração do modelo matemático SCBR com dados de campo mostrou que a concentração aquosa do benzeno ao longo do tempo é distinta em função da consideração dos efeitos do etanol no processo de biodegradação do composto aromático. Estes efeitos, dependentes principalmente do volume de combustível derramado e da velocidade da água subterrânea, impactam de maneira distinta cada área contaminada e influenciam diretamente a estimativa da idade da fonte. Por considerar os efeitos do etanol no transporte e transformação dos BTEX, bem como as características específicas do local impactado, do combustível e do volume derramado, o modelo SCBR pode ser utilizado em abordagens litigiosas como uma ferramenta para estimar a idade da fonte em questões forenses.

Palavras-chave: Investigações Forenses, Água Subterrânea, Idade da Fonte, Gasolina, Etanol, Modelagem.

ABSTRACT

Environmental forensic investigations are commonly performed to determine the criminal and civil activities associated with the impact of anthropogenic pollution on human health or on the environment. The increasing use of biofuels causes an overall increase on serious accidents risk with these compounds, for example, gasoline with ethanol. The forensic applications of mixtures containing gasoline and ethanol are not well established and the non-inclusion of the ethanol effects on the BTEX modeling (benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes) can lead to erroneous estimates of the contamination source age. Two methods were used to estimate the source age of a controlled release of Brazilian commercial gasoline (containing ethanol): the BTEX ratios method and the modeling of contaminants in the subsurface. For the application of the BTEX ratios method, BTEX field data concentrations measured in water were used. To simulate the spill the mathematical model SCBR (Risk Based Corrective Solution) was used. This model considers the interference of ethanol on the transport and fate of petroleum hydrocarbons for fuel and ethanol blends contamination. The BTEX ratios method was not adequate to determine the source age and presented an error of 53 % to 1740 % compared to the real experiment time. The calibration of the mathematical model SCBR with field data from the controlled gasoline release shows that the aqueous concentration of benzene over time is different whether the ethanol effects are considered or not on the biodegradation process of the aromatic compound. These effects, which depend mainly on the volume of gasoline spilled and groundwater velocity, impact differently each contaminated area and influence directly the source age estimation. By considering the effects of ethanol on transport and fate of BTEX as well as the specific characteristics of the contaminated site, and the amount of fuel spilled, the SCBR model can be used in litigious disputes as a tool to estimate the source age in forensic evidence.

Keywords: Forensic Investigations, Groundwater, Source Age, Gasoline, Ethanol, Modeling.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Derivação de tempo baseada nos dados históricos e na aproximação exponencial. $R_b = 6,0 \exp(-0,308T)$, onde T é tempo em anos. (KAPLAN et al., 1997). 13
- Figura 2: Modelos de transporte de contaminantes podem ser utilizados para determinar a origem de um determinado contaminante (adaptado EXPONENT, 2011). 17
- Figura 3: (a) Fase livre, (b) Fase residual (adaptado BEDIENT et al., 1994). 19
- Figura 4: Efeito da subida e descida do nível da água na distribuição das fases livre e residual de um LNAPL (Adaptado FETTER, 1999). 20
- Figura 5: Modelo conceitual de dissolução da fonte de NAPL (HUNTLEY et al., 2002). 21
- Figura 6: Modelo conceitual das relações de equilíbrio de transferência de massa para as fases líquida, gasosa e sólida (MAYER, 2005). 22
- Figura 7: Localização da área experimental. 27
- Figura 8: Área experimental da Ressacada – Poços de Monitoramento (A) vista em planta e (B) corte transversal de A' a A. Todas as distâncias estão em metros. 29
- Figura 9: Modelo de transferência de massa da fonte, fase pura, para fase dissolvida. 34
- Figura 10: Utilização da curva $R_b = 6,0 \exp(-0,308T)$ com os dados de atenuação natural monitorada da Ressacada para estimar a idade do derramamento. 40
- Figura 11: Concentração dissolvida de BTEX total e etanol no poço P4. - - - A concentração dos BTEX começou a diminuir após o esgotamento do etanol. 43
- Figura 12: Pico de etanol no P4 ocorreu em 1,4 ano e altas concentrações de metano e acetato ocorreram quando o etanol começou diminuir. 44

Figura 13: Determinação da região da fonte (zona de maiores concentrações de benzeno em $t=1,9$ ano). Corte vertical da primeira linha de poços a partir da fonte de contaminação. A região de maior concentração de benzeno representa a área vertical da fonte de contaminação, constituída por fase livre e residual.....	45
Figura 14: Simulação do benzeno sem os efeitos do etanol – P4.....	46
Figura 15: Calibração do etanol – P4.....	47
Figura 16: Simulação do benzeno com a concentração de etanol que limita a biodegradação do benzeno – P4.....	48
Figura 17: Coeficiente de biodegradação do benzeno na região da fonte e no restante do domínio de simulação.	49
Figura 18: Simulação do benzeno com a concentração de etanol que limita a biodegradação do benzeno e aumento da taxa de biodegradação na fonte– P4.	50
Figura 19: Simulação da concentração de etanol na região da fonte em um derramamento de 1000L de gasolina brasileira para velocidade de água subterrânea de 3 e 30 m/ano.	52
Figura 20: Simulação de derramamento de 1000L de gasolina: $v=3$ m/ano com e sem influência do etanol.....	53
Figura 21: Simulação de derramamento de 1000L de gasolina: $v=30$ m/ano com e sem a influência do etanol.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tipos de abordagem e suas aplicações na Ciência Ambiental Forense.	8
Tabela 2: Fatores a serem avaliados em local sob investigação forense.	10
Tabela 3- Distribuição das coletas de monitoramento da água subterrânea na área experimental da atenuação natural monitorada.....	30
Tabela 4: Dados de entrada do modelo.	38
Tabela 5: Idade real do experimento e idades estimadas com a curva Rb em quatro poços próximos à fonte e variação do erro da estimativa da idade dependendo do poço analisado.	41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANM	Atenuação Natural Monitorada
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais (sigla do inglês <i>American Society for Testing and Materials</i>)
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, o-Xileno, m- Xileno, p-Xileno
CENPES	Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
GC/MS	Cromatografia gasosa com espectrometria de massa
HPA	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
LNAPL	Líquido de fase não aquosa menos denso que a água (<i>light nonaqueous phase liquids</i>)
N.A.	Não Analisado
N.D.	Não Detectado
PM	Poço de Monitoramento
REMAS	Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas
SCBR	Solução Corretiva Baseada no Risco
TAS	Tanque de armazenamento subterrâneo
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina

LISTA DE SÍMBOLOS

C	Concentração do contaminante
C_{iC}	Solubilidade do soluto em água com efeito da cossolvência
C_{iR}	Solubilidade do soluto em água pela Lei de Raoult
$C_{i\max}$	Concentração máxima do soluto no volume de controle
D	Tensor dispersão hidrodinâmica
D_i	Densidade do soluto
F	Fonte ou sumidouro de água
$f_v\text{ etanol}$	Fração volumétrica do cossolvente na fase aquosa
I	Infiltração de água
Kx e Ky	Componentes principais do tensor condutividade hidráulica
K_{ow}	Coefficiente de partição octanol-água
λ	Coefficiente de biodegradação
$m_{i\text{ tot}}$	Massa total do soluto na fonte
n	Porosidade efetiva
n_i	Número de mols do benzeno
n_p	Número de mols da gasolina
P27	Poço de monitoramento
ρ	Massa específica do solo
$[qz]_0$	Velocidade específica da água subterrânea
R	Retardo
Rb	Razão de BTEX (B+T)/(E+X)
S_i	Solubilidade do soluto em água pura
Sy	Coefficiente de armazenamento do meio não-saturado
t	Tempo
V	Velocidade da água subterrânea
V_v	Volume de água de mistura no volume de controle
$V_{i\text{ tot}}$	Volume total do soluto
V_i	Volume do soluto na fonte
$V_{i\text{ u}}$	Volume do soluto no volume de controle
W	Fluxo volumétrico
x_i	Fração molar do benzeno na gasolina
x_i	Fração do soluto na fonte

GLOSSÁRIO

Área contaminada - Área onde há comprovadamente poluição causada por quaisquer substâncias ou resíduos que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados, resultando em impactos negativos sobre os bens a proteger.

Área contaminada sob investigação – Área em que comprovadamente for constatada, mediante investigação confirmatória, a contaminação com concentrações de substâncias, no solo ou nas águas subterrâneas, acima dos valores de investigação.

Atenuação natural - Redução das concentrações e da massa com contaminantes, devido aos mecanismos de transporte e transformação.

BTEX – Abreviação usada para o grupo de hidrocarbonetos monoaromáticos composto pelo benzeno, tolueno, etilbenzeno e os isômeros do xileno.

Contaminação - Introdução no meio ambiente de organismos patogênicos, substâncias tóxicas ou outros elementos, em concentrações que possam afetar a saúde humana. É um caso particular de poluição.

Difusão – Transporte de um contaminante devido ao movimento aleatório do meio líquido. Este processo faz com que o contaminante se espalhe ao longo do tempo com um movimento desprezível do seu centro de massa.

Estudo histórico industrial - Coleta e análise de informações existentes sobre a área, visando definir as formas de como eram manuseadas as substâncias.

Fase livre - Ocorrência de substância ou produto imiscível, em fase separada da água.

Fonte de contaminação - Local onde foi gerada a contaminação ou onde funcionou uma atividade potencialmente contaminadora.

Gerenciamento de áreas contaminadas - Conjunto de medidas tomadas com o intuito de minimizar o risco proveniente da existência de áreas contaminadas, para a população e o meio ambiente.

LNAPL - Líquido de fase não aquosa menos denso que a água (sigla do inglês *light nonaqueous phase liquids*). Uma vez em contato com a zona saturada, este tipo de NAPL tende a permanecer na superfície do aquífero como uma fase flutuante imiscível à água.

Modelo conceitual - Constitui-se numa síntese das informações relativas a uma área em estudo, em que se pode visualizar, através de texto explicativo ou ilustração, a localização da contaminação, a sua forma de propagação e a sua relação com os bens existentes a proteger.

Monitoramento - Medição contínua ou periódica da qualidade ou características de um meio.

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

Ponto de exposição - Localização do ponto de contato entre o receptor e o composto químico.

Porosidade – Uma das propriedades físicas de um aquífero, que é definida pela relação entre o volume de vazios e o volume total.

Sorção – Relação entre a matriz do aquífero e o soluto onde compostos orgânicos relativamente mais hidrofóbicos se sorvem no carbono orgânico ou em minerais de argila.

Taxa de biodegradação – Variação da concentração de um composto ao longo do tempo devido aos processos biológicos de degradação.

Receptor – Organismo, comunidade, habitat sensível ou ecossistema que esteja exposto, direta ou indiretamente, a um ou mais compostos químicos associados a um evento de contaminação ambiental. No caso do risco toxicológico, o receptor será o indivíduo humano ou comunidade/grupo de indivíduos.

Volatilização – transferência de contaminantes dissolvidos da fase aquosa para a fase de vapor.

Zona saturada – Também conhecida como zona de saturação, corresponde à região do aquífero onde todos os vazios estão totalmente preenchidos por água.

Zona não saturada - Zona entre a superfície da terra e a franja capilar caracterizada por poros preenchidos predominantemente por ar e em menor quantidade por água. O teor de umidade é inferior ao da saturação e a pressão é inferior à pressão atmosférica.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	CONTEXTUALIZAÇÃO.....	1
1.2	OBJETIVOS.....	3
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1	CIÊNCIA AMBIENTAL FORENSE: DETERMINAR QUEM, O QUÊ, QUANDO E ONDE.....	5
2.2	CARACTERIZAÇÃO DO LOCAL DO DERRAMAMENTO EM INVESTIGAÇÕES AMBIENTAIS FORENSES.....	8
2.3	INVESTIGAÇÕES FORENSES EM DERRAMAMENTOS DE GASOLINA.....	11
2.3.1	O método das razões de BTEX.....	12
2.3.2	Modelos matemáticos na Ciência Ambiental Forense.....	15
2.3.3	Aplicações de etanol em derramamentos de gasolina no contexto forense.....	18
2.4	CENÁRIO DE CONTAMINAÇÃO.....	19
2.4.1	Formação da fonte de contaminação.....	19
2.4.2	Intemperização da fonte de contaminação.....	21
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1.	DESCRIÇÃO DA ÁREA EXPERIMENTAL.....	27
3.2.	RAZÕES DE BTEX.....	31
3.3.	INTERFERÊNCIA DOS EFEITOS DO ETANOL NAS CONCENTRAÇÕES AQUOSAS DE BTEX.....	31
3.4.	MODELAGEM DE GASOLINA COM ETANOL EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS.....	32
3.4.1	O modelo numérico Solução Corretiva Baseada no Risco – SCBR.....	32
3.4.2	Calibração do modelo SCBR com dados do experimento da Ressacada.....	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
4.1	APLICAÇÃO DO MÉTODO DAS RAZÕES DE BTEX PARA ESTIMATIVA DA IDADE DA FONTE.....	39
4.2	MODELAGEM DE DERRAMAMENTOS DE GASOLINA COM ETANOL.....	42
4.2.1	Influência do etanol na degradação de compostos aromáticos e sua influência na estimativa da idade da fonte.....	42
4.2.2	Calibração do modelo SCBR com os dados de campo da Ressacada.....	45

4.3	INTERFERÊNCIA DO ETANOL NA DETERMINAÇÃO DA IDADE DA FONTE.....	50
5	CONCLUSÕES.....	55
6	RECOMENDAÇÕES.....	57
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59
	APÊNDICE A – CALIBRAÇÃO DO MODELO SCBR COM AS CONCENTRAÇÕES MEDIDAS DE BENZENO NO NÍVEL 2M DO POÇO DE MONITORAMENTO PM4 DA ÁREA EXPERIMENTAL DA ATENUAÇÃO NATURAL MONITORADA (ANM)	67
	APÊNDICE B – ARTIGO ENVIADO À REVISTA ÁGUAS SUBTERRÂNEAS.....	69
	APÊNDICE C – PRÊMIO RECEBIDO NA 3 ^A CONFERÊNCIA DA REDE INTERNACIONAL DE CIÊNCIA AMBIENTAL FORENSE.....	89
	ANEXO A – VALORES DAS CONCENTRAÇÕES DE BENZENO, TOLUENO, ETILBENZENO E XILENOS NO NÍVEL 2M DO POÇO DE MONITORAMENTO PM4 DA ÁREA EXPERIMENTAL DA ATENUAÇÃO NATURAL MONITORADA (ANM)	91
	ANEXO B – VALORES DAS CONCENTRAÇÕES DE ACETATO, ETANOL E METANO O E DE ETANOL NO NÍVEL 2M DO POÇO DE MONITORAMENTO PM4 DA ÁREA EXPERIMENTAL DA ATENUAÇÃO NATURAL MONITORADA (ANM).	92
	ANEXO C – VALORES DAS CONCENTRAÇÕES DE BENZENO, TOLUENO, ETILBENZENO E XILENOS NO NÍVEL 2M DO POÇO DE MONITORAMENTO PM3A DA ÁREA EXPERIMENTAL DA ATENUAÇÃO NATURAL MONITORADA (ANM)	93
	ANEXO D – VALORES DAS CONCENTRAÇÕES DE BENZENO, TOLUENO, ETILBENZENO E XILENOS NO NÍVEL 2M DO POÇO DE MONITORAMENTO PM4A DA ÁREA EXPERIMENTAL DA ATENUAÇÃO NATURAL MONITORADA (ANM)	94

**ANEXO E – VALORES DAS CONCENTRAÇÕES DE BENZENO,
TOLUENO, ETILBENZENO E XILENOS NO NÍVEL 2M DO
POÇO DE MONITORAMENTO PM5 DA ÁREA
EXPERIMENTAL DA ATENUAÇÃO NATURAL MONITORADA
(ANM) 95**

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

Investigações ambientais forenses comumente são realizadas para determinar as responsabilidades penais e civis associadas ao impacto da contaminação antrópica sobre a saúde humana ou sobre o meio ambiente. Por sua ampla utilização, a determinação da responsabilidade associada com a contaminação por derivados de petróleo é um objetivo frequente da Perícia Ambiental. Técnicas para determinação da origem e do período em que ocorreu o derramamento de um determinado produto no solo e na água subterrânea são necessárias a fim de alocar custos e indenizações relativos à área contaminada. Nos casos em que há falta de evidências conclusivas para identificar o momento ou a origem de um derramamento, a revisão judicial dos dados ambientais pode fornecer esta informação importante. O reembolso por uma companhia de seguros pode depender do momento do derramamento e se um contrato válido cobriu ou não o acidente. A necessidade das partes potencialmente responsáveis, organismos fiscalizadores e operadoras de seguros para determinar a responsabilidade da liberação dos produtos químicos e, conseqüentemente, a remediação dos contaminantes de petróleo resultou no aumento de abordagens analíticas e interpretativas para identificar as fontes de contaminação e o momento da liberação (KAPLAN et al., 1997).

A crescente utilização global de biocombustíveis tem aumentado significativamente o risco de acidentes ambientais com etanol. Os biocombustíveis são uma categoria relativamente nova de energia renovável para meios de transporte, cuja produção e consumo estão aumentando devido em parte a mandatos de uso e incentivos fiscais (ITRC, 2011). O Brasil utiliza o etanol em grande escala há mais de 30 anos, demonstrando o seu potencial para aplicação generalizada em outros países (GOLDEMBERG, 2007). Dados de 2011 mostram que o país possuía 1.673 terminais, 586 dutos, 329 bases de distribuição de combustíveis líquidos e 39.027 postos que fazem parte da rota de distribuição e armazenamento dos biocombustíveis (ANP, 2012). O etanol é adicionado à gasolina brasileira em proporções entre 20 e 25%, de acordo com a sua disponibilidade no mercado nacional. Alguns pesquisadores indicam que as aplicações forenses para o caso de misturas contendo etanol ainda não estão bem estabelecidas e seus efeitos poderiam ser negligenciados na investigação em estudos litigiosos com este biocombustível, uma vez que a sua taxa de

transferência da gasolina para a água subterrânea e a sua biodegradação são muito rápidas (STOUT et al., 2006). No entanto, em estudos de campo, Corseuil et al. (2011) observaram que a preferencial biodegradação do etanol inicialmente limita a biodegradação dos hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX), mas, posteriormente, pelo incremento da biomassa resultante da degradação do etanol, acelera a degradação dos compostos BTEX. Estas influências podem assim ter grandes interferências na estimativa da idade de um derramamento.

Existem diversas técnicas forenses para determinar a idade da fonte de derramamentos de gasolina, como interpretação de fotografias aéreas, modelos de corrosão, disponibilidade comercial de um certo produto químico, associação química com tipos discretos de equipamento, perfil químico, impressões digitais de hidrocarboneto de petróleo, modelos de degradação e modelos de transporte de contaminantes (MORRISON, 2000). Embora seja recomendável a aplicação de diferentes métodos para a determinação da idade de um derramamento em casos forenses (OUDIJK, 2004), comumente os únicos dados disponíveis de forma consistente de uma área sob investigação são os dos compostos BTEX e dos hidrocarbonetos de petróleo total (MURPHY, 2007). Um dos métodos utilizados para estimar a idade da fonte de derramamentos com gasolina é a variação da razão dos BTEX presentes no combustível, conhecido por método das razões de BTEX, método de Kaplan ou curva Rb. Kaplan et al. (1996) afirmam que a razão entre a soma de benzeno e tolueno sobre a soma de etilbenzeno e xileno ($B+T/E+X$) é uma relação paramétrica útil para avaliar a partição da gasolina em água em áreas contaminadas por gasolina. Esta proporção diminui exponencialmente com o tempo devido ao transporte preferencial do benzeno e do tolueno. Alvarez et al. (1998) fazem uma crítica ao uso da curva Rb para determinar a idade e a responsabilidade de derramamentos de derivados de petróleo. O que de fato acontece é que vários processos naturais de lixiviação específicos de cada lugar atuam sobre o derramamento de gasolina e o etanol poderia influenciar nestes processos e também na leitura da determinação da idade da fonte destes derramamentos.

Modelos de transporte e transformação de contaminantes podem ser ferramentas importantes para fins de determinação da idade da fonte e para alocação de custos indenizatórios (MORRISON, 2000). Dentre os modelos matemáticos de fluxo, transporte e transformação de contaminantes em águas subterrâneas, o modelo SCBR (Solução Corretiva Baseada no Risco), desenvolvido pela Universidade Federal de Santa Catarina em parceria com a Petróleo Brasileiro S/A -

PETROBRAS (CORDAZZO et al, 2005; CORSEUIL et al, 2006, COLONESSE, 2010) vem sendo utilizado por esta companhia no gerenciamento ambiental dentro das suas unidades.

Este estudo foi motivado pela limitação do conhecimento da comunidade forense sobre como o etanol pode influenciar a leitura da idade da fonte de derramamentos de gasolina com etanol. Os dados de campo comprovam que a influência do etanol é específica em cada área contaminada e é resultado do conjunto de elementos do cenário do derramamento.

O foco deste estudo é evidenciar a importância de considerar a presença do etanol na determinação da idade da fonte em derramamentos de gasolina com etanol e apresentar o modelo SCBR como ferramenta de tomada de decisões em casos forenses que envolvam este tipo de derramamento.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi demonstrar a potencialidade de aplicação do software SCBR (Solução Corretiva Baseada no Risco) como ferramenta de previsão da idade da fonte de derramamentos de gasolina com etanol em questões jurídicas.

Os objetivos específicos foram:

- Avaliar se o método das razões de BTEX utilizado em questões forenses é aplicável em casos de derramamentos de gasolina brasileira;
- Determinar como quantificar com o modelo SCBR as interferências do etanol na intemperização dos BTEX;
- Avaliar a importância da consideração dos efeitos do etanol na determinação da idade da fonte em casos de derramamento de gasolina brasileira.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CIÊNCIA AMBIENTAL FORENSE: DETERMINAR QUEM, O QUÊ, QUANDO E ONDE

O termo "forense" é normalmente definido como a utilização do conhecimento ou especialidades para resolver disputas legais. Alguns usam o termo "Ciência Litigiosa" como uma definição de Ciência Forense (MURPHY, 2007a), já a definição pelo dicionário Oxford é "a arte ou prática de debate formal e argumentativo". Desta maneira, o termo forense poderia ser situado em algum lugar entre o laboratório de pesquisa e o tribunal de justiça (OUDIJK, 2005). Estas disputas legais podem permanecer privadas e nunca chegar a um tribunal; outras, no entanto, se tornam públicas e estão sob o exame minucioso de advogados, juízes, peritos, e às vezes, de júris. Devido a questões legais e monetárias, os especialistas forenses são frequentemente questionados sobre qual o provável período em que ocorreu certa contaminação no meio ambiente ou sobre determinar se mais de uma contaminação ocorreu a partir de origens diferentes (OUDIJK, 2005).

Normalmente, os profissionais que trabalham com questões ambientais seguem uma estrutura prescritiva, com o intuito de investigar a natureza e a extensão de impactos ambientais dentro de um contexto de regulamentações pré-estabelecido. Muitas vezes, porém, as evidências que seriam de maior utilidade em um contexto legal não provêm de amostras ou análises exigidas para o cumprimento da legislação, mas sim, de amostras e análises selecionadas para abordar questões específicas.

Da perspectiva litigiosa, as primeiras questões que geralmente devem ser respondidas são a respeito da determinação da idade e quais as fontes de contaminação. Outras questões relacionadas muitas vezes incluem: quem é o responsável, qual é a contribuição de cada responsável, o que é uma alocação de custos justa para cada parte envolvida e quais os danos causados aos recursos naturais e à saúde humana (WANG, 2008; OWENS et al., 2007).

Questões ambientais forenses são quase sempre melhor resolvidas através da integração de várias abordagens e técnicas de investigação para chegar a uma compreensão coerente dos fatos. A versão reconstruída do cenário impactado é então expressa como uma opinião ou sugestão do ocorrido. Ela deve ser cientificamente defensável e tem que poder ser explicada para outros litigantes e aos não especialistas, como os juízes e jurados. Na perícia criminal, o tipo sanguíneo e o DNA

são utilizados para incriminar ou absolver um suspeito. Da mesma maneira, na Ciência Ambiental Forense, as técnicas aplicadas com este fim ajudam a reduzir as possibilidades, ou, em alguns casos, determinar com evidências científicas, a origem e a idade das fontes de contaminação. As ferramentas consistem basicamente de análises químicas, modelos de transformação e transporte de contaminantes e investigações históricas específicas dos produtos sob investigação. Estas ferramentas podem ser usadas tanto para vindicar quanto para implicar as partes envolvidas (EPA, 2005).

Como consequência do extensivo uso de petróleo na economia mundial, a frequência dos derramamentos e a natureza tóxica de alguns dos seus componentes, o petróleo é um assunto frequente da Ciência Ambiental Forense (MURPHY, 2007a). Como análise preliminar de um local sob investigação forense, normalmente é realizado o teste das impressões digitais dos hidrocarbonetos de petróleo, o que consiste em separação por cromatografia gasosa seguida por detecção de componentes da amostra através da detecção de ionização de chama (GC/FID) (STOUT et al., 2006; WANG, 2008). Esta análise proporciona um cromatograma que mostra visualmente o produto derramado e revela o tipo de derivado de petróleo, se é gasolina, diesel, óleo de motor, etc (MORRISON, 2000). Muitas vezes, esta análise é suficiente para identificar a fonte de liberação e responder a uma questão de responsabilidade pela contaminação ambiental. A saber, se a substância derramada é identificada como um produto que o acusado nunca manejou, em seguida ele será absolvido, pois com esta prova ele é claramente isento de qualquer responsabilidade. Se apenas a identificação do produto não for suficiente para a conclusão do caso, outra abordagem possível seria recorrer às análises de aditivos para obter informações adicionais. Vários aditivos para gasolina, como os compostos de chumbo e compostos oxigenados, foram usados durante períodos de tempo distintos. Suas fases de uso normalmente estão documentadas na literatura ou legislação (ALVAREZ et al, 1998). Deste modo, determinando a presença de um aditivo em particular e a informação de quando este composto foi adicionado ao combustível no contexto histórico, pode-se estimar qual o período provável da liberação. Às vezes, é necessária a combinação de várias técnicas para chegar a um entendimento completo da situação. Por exemplo, uma análise inicial pode estabelecer que o derramamento foi de gasolina com chumbo. Com este dado pode-se então determinar a idade do acidente através da análise dos isótopos de chumbo. Para distinguir entre as diversas fontes de gasolina, em alguns casos, pode ser realizada a análise de isótopos de

carbono, pois, isótopos de um elemento têm o mesmo número de prótons, mas número diferente de nêutrons nos núcleos (MORRISON, 2000). Desta maneira, as análises de isótopos de carbono podem ser úteis para estabelecer as fontes de vários produtos petrolíferos. Em casos de produtos mais pesados como o diesel, o método da cromatografia gasosa com espectrometria de massa (GC/MS) serve para distinguir entre dois produtos do mesmo tipo (por exemplo, dois combustíveis diesel). Esta técnica de GC/MS analisa os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos alquilados (HPAs), inclusive os HPAs que contém enxofre e compostos indicadores específicos, como esteranos e hopanos, que são altamente resistentes à intemperização (WANG et al., 2007). O crescente número de analitos de interesse e o avanço da Ciência Ambiental Forense resultou no aumento de métodos de análises e interpretações dos recursos disponíveis para o investigador forense. Desta maneira a quantidade de informações com as quais pode-se caracterizar um derramamento e alocar as responsabilidades é extensa (BALOUET et al., 2007). A prática da Ciência Ambiental Forense exige que os profissionais ambientais pensem sobre as questões ambientais a partir de uma perspectiva diferente e de forma criativa e lógica para aplicar as ferramentas estabelecidas cientificamente, a fim de elucidar as questões técnicas e legais relevantes para cada caso específico. Estas ferramentas, em conjunto com os dados históricos, geológicos e hidrológicos de cada local, podem auxiliar na elaboração de um parecer tecnicamente defensável para ajudar a resolver as questões de litígio ambiental. Alguns tipos de abordagem e suas aplicações estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Tipos de abordagem e suas aplicações na Ciência Ambiental Forense.

Tipo de abordagem	Aplicação
Impressão digital de hidrocarbonetos de petróleo	Identificação da origem, distribuição das fontes e tempo da liberação ¹
Análise de isótopos	Identificação da origem, distribuição das fontes e idade do material ²
Modelagem de água subterrânea	Restringir o momento da liberação, tempo da liberação, identificação da fonte ²
Análise de aditivos da gasolina	Identificação da origem e tempo da liberação ^{3,4}
Análises estatísticas / Visualização de dados	Interpretar ou apresentar grandes quantidades de informações, identificação da origem ⁵
Pesquisa histórica	Adicionar ou eliminar entidades potencialmente responsáveis ³

¹ Stout et al. (2007), ² Morrison (2000), ³ Petrisor (2006), ⁴ Stout (2006), ⁵ Gauthier (2007)

2.2 CARACTERIZAÇÃO DO LOCAL DO DERRAMAMENTO EM INVESTIGAÇÕES AMBIENTAIS FORENSES

A primeira etapa de todas as investigações forenses em casos de vazamento de óleo consiste em caracterizar o local do derramamento e a área afetada para determinar a natureza e a dimensão do problema, além de identificar questões críticas de segurança. Dimensionar o problema é fundamental para uma investigação forense e envolve essencialmente a definição do tipo, quantidade e localização do produto derramado, ou seja, a caracterização da fonte de contaminação. Estes elementos fornecem o enquadramento necessário para a avaliação das variáveis ambientais que controlam o transporte e o intemperismo do produto, bem como para a identificação do potencial alcance (espalhamento) do acidente no meio ambiente. A identificação dos problemas de segurança, geralmente como parte de um plano de segurança do local, determinará o rumo das atividades relativas ao derramamento, estabelecerá os limites sobre as ações operacionais e definirá quais investigações podem ser realizadas na área afetada (WANG, 2008; OWENS, 2007).

Existe uma diferença fundamental entre o comportamento do petróleo derramado em terra e daquele derramado em água, uma vez que as características do local determinam a velocidade com que o produto se move ou se espalha e também a dimensão da área afetada. Esta diferença tem influência significativa na escala e abordagem da investigação em campo. O óleo derramado sobre a terra, exceto em raras circunstâncias, migra com a ação da gravidade sobre a superfície do terreno e normalmente acumula-se em depressões ou em barreiras naturais e artificiais. A taxa de migração vertical, na subsuperfície, é governada pela viscosidade do óleo, temperatura, gradiente hidráulico e condição da subsuperfície (tipo de vegetação, tipo de solo, permeabilidade, etc.) (OWENS, 2007). As etapas para caracterização e reconhecimento do local são:

- Definir as características do local que influenciam no transporte e persistência da fonte,
- Delinear a área afetada pelo vazamento,
- Identificar antecedentes e contribuições específicas do acidente no local,
- Descrever variações físicas do produto e suas concentrações ao longo do tempo e do espaço,
- Avaliar a variabilidade das concentrações e a profundidade da penetração da fonte,
- Coletar dados que ajudem a prever o tempo de residência do produto na superfície e subsuperfície a partir do conhecimento dos processos de intemperismo do local,
- Coletar dados que ajudem a compreender as consequências da contaminação do meio ambiente e o dano à saúde humana, a curto e longo prazo.

Após a caracterização geral do problema, deve-se realizar a caracterização específica e detalhada do derramamento. O design particularizado, tamanho, duração e escopo do programa de investigação variam de acordo com cada situação de contaminação. A investigação e delimitação do local devem levar em conta as etapas típicas de uma avaliação de risco ecológico: identificar fontes potenciais de contaminação, potenciais receptores que possam ser afetados pela exposição aos compostos e os processos de transporte que podem colocar o produto em contato com os receptores (ASTM, 2004a; ASTM,

2004b). A coleta de informações para caracterizar o modelo conceitual do local envolve:

- Identificação dos contaminantes,
- Caracterização do background (branco) da área,
- Caracterização da fonte,
- Caracterização da rota de migração,
- Estimativa de massa da fonte.

A fonte do produto derramado pode ser conhecida, mas uma investigação do local também deve identificar claramente outras fontes potenciais que possam pré-existir ou ocorrer naturalmente na área (por exemplo, petróleo que escoava de instalações industriais abandonadas ou ativas, etc). O acidente pode impactar a saúde humana, o meio ambiente, a fauna, a flora e a economia. A rota dos contaminantes pode ser variada e a reconstituição do local impactado deve ser realizada de forma tridimensional. O tipo de informação a ser avaliada para caracterização do local deve levar a uma compreensão clara da origem e do destino do produto derramado. Alguns dos fatores a serem avaliados em local sob investigação forense são apresentados na Tabela 2 (ASTM, 1999).

Tabela 2: Fatores a serem avaliados em local sob investigação forense.

Característica	Derramamento em terra
Físicas	Construções, estruturas, monumentos, topografia, solos (homogeneidade, distribuição)
Uso ecológico	Vegetação, avifauna, tocas, fauna, habitats de água doce (lênticos, lóticos)
Uso humano	Industrial, residencial, uso comercial, uso público (parques), transporte (ferroviário, estradas)
Fontes	Tanques e dutos (de superfície ou enterrados), vagões (caminhão, trem), histórico industrial, infiltrações
Caminhos de superfície	Drenagens, águas superficiais (córregos, rios - direção, velocidade)
Caminhos do subsolo	Infiltração (estratigrafia e permeabilidade), águas subterrâneas - profundidade, gradiente hidráulico, velocidade e direção

2.3 INVESTIGAÇÕES FORENSES EM DERRAMAMENTOS DE GASOLINA

Vazamentos de petróleo cru e seus derivados são um tipo comum de fonte de poluição crônica ou aguda em oceanos, lagos, rios e águas subterrâneas. Seus possíveis impactos ambientais, sobre a saúde humana e principalmente econômicos resultam em batalhas legais com processos de bilhões de dólares em pagamentos punitivos (KAPLAN et al., 1997). Pelo fato de a gasolina ser manipulada de forma generalizada e armazenada em tanques subterrâneos - no caso dos postos de gasolina - em contêineres para armazenar combustível - em fazendas e refinarias -, a determinação do passivo associado com a contaminação da gasolina é objetivo comum da Perícia Ambiental (STOUT et al., 2006).

A identificação do responsável e a alocação de indenizações relativas à área contaminada podem depender do período em que ocorreu o acidente. Já o reembolso por uma companhia de seguro pode depender do momento da liberação e se um contrato de seguro cobriu ou não o acidente. A necessidade das partes potencialmente responsáveis e das operadoras de seguros em determinar a responsabilidade da liberação dos produtos químicos e, conseqüentemente, a remediação da área contaminada, resultou na possibilidade de aplicação de diferentes abordagens analíticas e interpretativas para identificar as fontes de contaminação (KAPLAN et al., 1997). A fim de obter uma versão confiável de estimativa da data do derramamento, são imperativas a utilização de múltiplas abordagens do caso de estudo e a realização de cada avaliação deve ser conduzida dentro das restrições de fatos científicos e históricos (KAPLAN, 2003).

Entre as abordagens utilizadas para determinar a idade de um derramamento de gasolina estão, mas não limitadas a estas, a interpretação de fotografias aéreas, a identificação da data em que um determinado composto químico esteve disponível comercialmente, a associação da química do produto com um processo de fabricação, as impressões digitais de hidrocarbonetos de petróleo, a caracterização química, os modelos de degradação química e os modelos de transporte de contaminantes em águas subterrâneas. Num contexto de litígio ambiental o resultado individual de cada técnica, em conjunto com outras informações, pode fornecer as provas necessárias para identificar o momento e a origem da contaminação e assim dar suporte a uma versão jurídica (MORRISON, 2000; KAPLAN, 1997; OUDIJK, 2005; STOUT et al., 2006). Embora seja recomendada a aplicação de vários métodos para determinar a idade de um derramamento, frequentemente

os únicos dados disponíveis de maneira consistente em área sob investigação são os dos compostos BTEX e dos hidrocarbonetos de petróleo total (MURPHY, 2007b). Assim, dados que poderiam ser valiosos para fins forenses não são coletados na época em que poderiam ter sido obtidos. Nesses casos, durante o processo litigioso, o cliente pode não estar disposto ou ser incapaz de pedir análises adicionais, seja pelo custo, por não ter acesso ao local, por não prever um problema de alocação dos custos, ou simplesmente por não ter certeza de que os resultados serão favoráveis (MURPHY, 2007a). Desta forma fica inviável a aplicação de diversas técnicas discutidas por Oudijk (2005) e Stout et al. (2006). Dois métodos que podem ser aplicados com os dados de concentrações medidas de BTEX são o de razões de BTEX e a modelagem do transporte e transformação dos contaminantes em água subterrânea.

2.3.1 O método das razões de BTEX

As razões dos compostos BTEX são utilizadas para identificação e determinação da idade da fonte de gasolina no meio ambiente (ODERMATT, 1994; KAPLAN et al., 1997). Kaplan et al. (1996) e Kaplan et al. (1997) descreveram um método para determinar a idade da fonte de contaminação de gasolina a partir da relação entre os compostos BTEX dissolvidos nas águas subterrâneas como a razão de (Equação 1):

$$R_b = (B+T)/(E+X) \qquad \text{Equação 1}$$

O método das razões de BTEX é baseado na aproximação exponencial de dados de um estudo de caso que resulta em uma curva genérica (Figura 1). Para determinar a idade da fonte de um lugar qualquer plota-se a razão de concentrações medidas de BTEX ((B+T)/(E+X)) na curva genérica e acha-se o tempo correspondente.

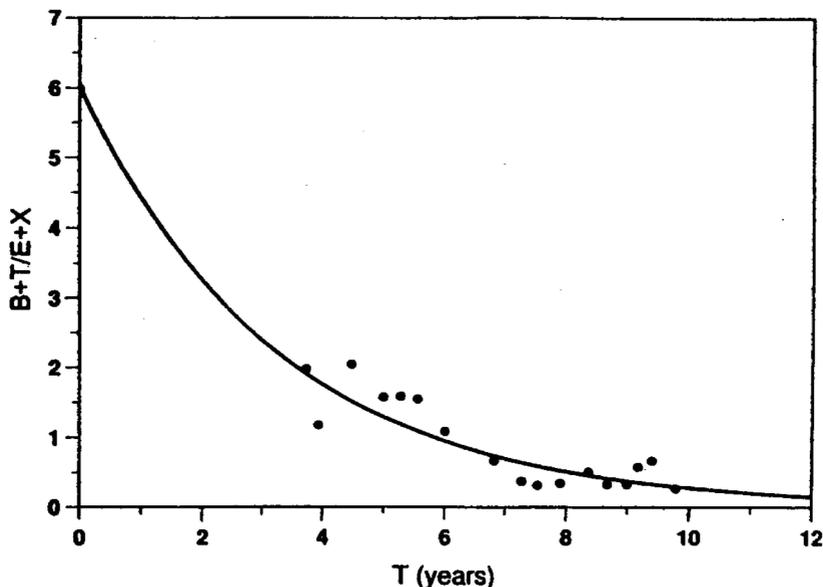


Figura 1: Derivação de tempo baseada nos dados históricos e na aproximação exponencial. $R_b = 6,0 \exp(-0,308T)$, onde T é tempo em anos. (KAPLAN et al., 1997).

Os autores afirmam que a curva R_b , método das razões de BTEX ou método de Kaplan, é uma relação paramétrica útil para avaliar a partição da gasolina em água em áreas contaminadas pelo combustível, em que a razão dos compostos BTEX é utilizada para determinar a idade de um derramamento. Em estudos de laboratório sobre a solubilidade dos BTEX eles observaram que a razão da soma dos compostos da gasolina recém-introduzida na água varia de 1,0 a 5,0, dependendo da quantidade de gasolina em contato com a água. Se a razão de BTEX perto da fonte de contaminação cair dentro deste intervalo, isto indica que um derramamento na água ocorreu recentemente. Esta proporção diminui exponencialmente com o tempo devido à dissolução, à biodegradação e ao transporte preferencial dos compostos benzeno e tolueno. Valores abaixo de 0,5 são geralmente um indicativo de tempo de residência maior do que 10 anos. Em casos de estudos, Kaplan et al (1997) observaram que a razão de BTEX perto da fonte imediatamente após o derramamento varia de 1,5 a 6,0 dependendo da quantidade de gasolina em contato com a água e afirmam que se a razão de BTEX

caísse neste intervalo o derramamento teria a idade de no máximo 5 anos.

Embora os autores alertem para as implicações que as condições específicas de cada local impactado possam ter nesta relação e apontem para a necessidade da coleta e análise de dados temporais específicos do local a fim de dar suporte ao resultado do método, esta equação resultante é muito tentadora e pode ser utilizada por um investigador desavisado ou mesmo imprudente, pois o método pode facilmente ser aplicado por qualquer pessoa, não sendo necessário nenhum conhecimento técnico para aplicá-lo.

Alvarez et al. (1998) fazem uma crítica ao método e à afirmação de que a idade de um derramamento de petróleo pode ser determinada em qualquer circunstância comparando-se a razão de concentrações aquosas de BTEX e sugerem que deve-se tomar cuidado na escolha de técnicas forenses para determinar a idade e a responsabilidade por derramamentos de subprodutos de petróleo, a fim de não levar as evidências forenses para além dos limites científicos. Um dos fatores que poderia alterar desde o princípio esta relação são as proporções diferentes dos BTEX em cada combustível, que podem variar amplamente devido às legislações específicas de cada país ou estado. Os pesquisadores demonstram ainda, através da utilização de um modelo de repartição da gasolina em água, que as relações de BTEX medidas em laboratório variam ao longo do tempo. Eles discutem detalhadamente sobre como cada mecanismo de lixiviação, como volatilização, biodegradação, sorção e retardo, pode interferir individualmente nas razões de BTEX em águas subterrâneas, tanto no sentido temporal como espacial. No caso dos biocombustíveis, onde há adição de etanol, o etanol pode interferir nos processos de transporte e transformação dos BTEX na água (CORSEUIL et al., 2004; CORSEUIL et al., 2011), o que também poderia resultar em interferência na curva proposta por Kaplan et al. (1997). A concentração aquosa dos BTEX depende ainda do fluxo de água que lixivia a fonte e há quanto tempo esta lixiviação está ocorrendo (ALVAREZ et al., 1998). Por fim, Alvarez et al. (1998) afirmam que "as concentrações relativas dos compostos BTEX em água subterrânea não devem ser utilizadas para determinar a idade de um derramamento de gasolina de forma confiável."

Ainda que o método das razões de BTEX seja amplamente criticado na literatura (ALVAREZ et al., 1998; MORRISON, 2000; MURPHY, 2007b; OUDJIK, 2010), este tipo de abordagem ainda é utilizada e oferecido por empresas de engenharia para estimar o estado relativo de degradação da fonte de gasolina (AFCEE, 2003; DPRA,

2013; Jones Environmental Laboratory, 2013, GALPERIN e KAPLAN, 2007). Em convite para comentar o artigo de Kaplan et al (1997), Harvey questionou Kaplan sobre as variações que poderiam ocorrer em cada cenário contaminado, sugerindo que estas razões de concentrações devem ser utilizadas com ceticismo e que as estimativas deveriam ser utilizadas apenas de forma a corroborar outras evidências (HARVEY, 2003). Kaplan respondeu que acredita que a curva Rb é uma razão potencialmente importante a ser utilizada, e que, tanto o benzeno como o tolueno têm sido historicamente os componentes mais importantes da gasolina e estão entre os hidrocarbonetos mais solúveis em água. Eles migram em águas subterrâneas e biodegradam sob diferentes condições redox. Kaplan ainda destaca que “Gostaria de incentivar os ambientalistas com bancos de dados que se estendam ao longo de vários anos de monitoramento para testar se esta relação é válida para a gasolina dissolvida nas águas subterrâneas”. E ressalta que a utilização de dados de monitoramento deve ser feita apenas onde a atenuação natural está ocorrendo e não em áreas que foram remediadas de alguma maneira (KAPLAN, 2003).

2.3.2 Modelos matemáticos na Ciência Ambiental Forense

A modelagem do transporte de contaminantes é comumente utilizada para prognosticar as concentrações dos contaminantes com o objetivo de desenvolver campanhas de remediação ou avaliar a exposição do risco à saúde humana. No entanto, as principais características deste tipo de modelo, ou seja, o uso da matemática para simular um problema físico e a flexibilidade de examinar e simular perguntas do tipo "e se tivesse sido desta maneira... e se...", torna os modelos matemáticos ideais para tratar de questões forenses.

Equações de transporte de contaminantes são frequentemente utilizadas, e muitas vezes são a única ferramenta disponível, como evidência para estimar a idade de um derramamento e a identificação de sua origem em casos forenses (KATYAL et al, 2007). Perguntas que podem ser respondidas com resultados deste tipo de abordagem incluem a estimativa de quando um contaminante foi liberado na superfície ou na subsuperfície do solo, ou quando os contaminantes ultrapassaram os limites de certa propriedade. Se a liberação ocorreu na superfície, o tempo necessário para que o contaminante migre através do pavimento

(se houver) e/ou da matriz porosa, antes de alcançar o lençol freático, deve ser considerado. Desta maneira a taxa de transporte de contaminantes em águas subterrâneas é utilizada como evidência em processos litigiosos de seguros para fins de identificação e determinação da idade da fonte e alocação de custos. Os modelos utilizados podem variar desde soluções analíticas simplificadas a modelos sofisticados tridimensionais de transporte de contaminantes (MORRISON, 2000).

A modelagem depende de várias características hidrogeológicas e dos contaminantes para simular matematicamente o derramamento do combustível. As variáveis hidrogeológicas utilizadas na modelagem incluem o gradiente hidráulico, a porosidade, a condutividade hidráulica e a dispersividade. Os valores para estas variáveis podem ser medidos em campo, analisados em laboratório ou obtidos na literatura. Quanto mais próximos da realidade forem os dados de entrada, melhor será o resultado da simulação. As propriedades dos contaminantes empregadas na modelagem afetam o transporte destas substâncias na água subterrânea e incluem variáveis como densidade, viscosidade, retardo e biodegradação.

A velocidade de transporte do contaminante pode ser estimada utilizando uma variedade de métodos que vão desde a análise de características hidrogeológicas do local até a realização de estudos com traçadores. A estimativa do tempo de liberação do contaminante no meio ambiente pode ser determinada a partir do tempo de migração e da data em que os contaminantes chegaram ao ponto designado, ou a partir da variação da extensão da pluma de contaminantes ao longo do tempo e do espaço. Para simular um derramamento em ambientes complexos, tais como depósitos geológicos altamente heterogêneos, e determinar a sua idade, pode ser necessária a aplicação de modelos bi ou tridimensionais (MORRISON, 1999).

Modelos de transporte de contaminantes também podem ser utilizados para identificar a possível localização de novas e indefinidas fontes, além de definir a contribuição de uma determinada fonte em um ambiente de múltiplas fontes. Um exemplo de como poderia ser aplicada a modelagem de contaminantes é quando existe concentração de determinado composto em água subterrânea e não se sabe de onde ela provém. Na Figura 2A estão as medições de concentração dos poços de monitoramento A, B, e C. Com a modelagem da provável pluma de contaminantes (Figura 2B) é determinado que a contaminação dos poços A e B deriva do tanque de armazenamento subterrâneo (TAS). Este tipo de análise é útil não somente para a concepção de programas de baixo

custo de investigação de campo, mas também para repartir a contribuição de várias fontes de contaminação (EXPOENT, 2011).

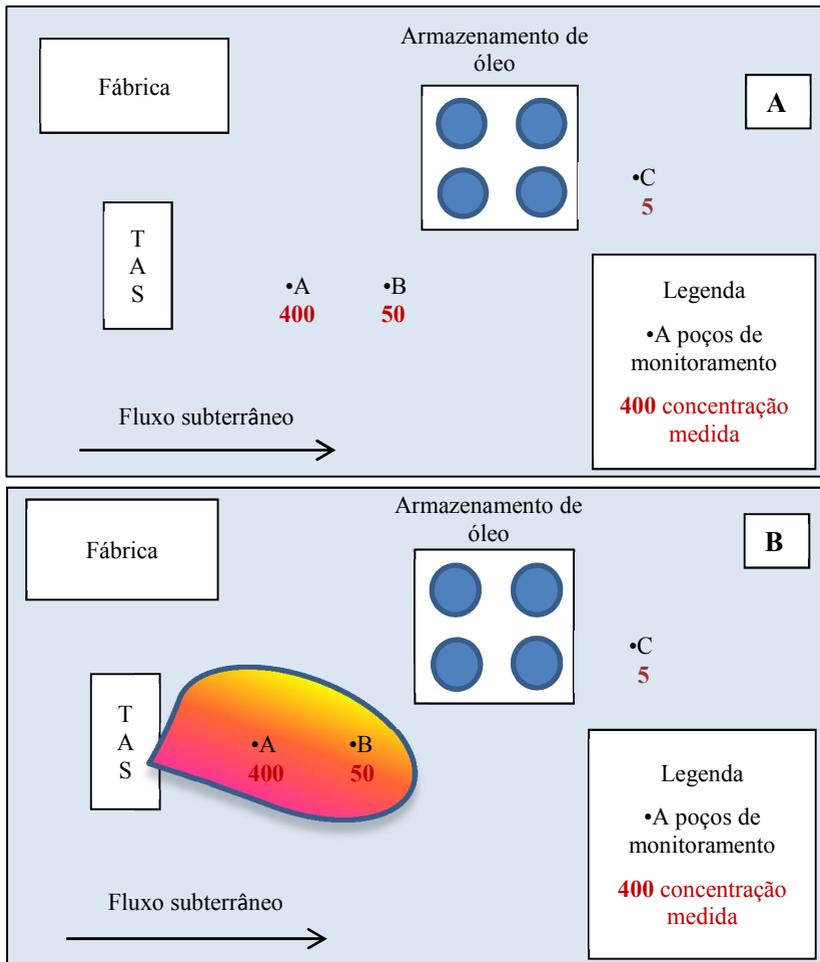


Figura 2: Modelos de transporte de contaminantes podem ser utilizados para determinar a origem de um determinado contaminante (adaptado EXPOENT, 2011).

Os analisadores dos resultados da modelagem (técnicos, advogados, reguladores, empresários, etc.) precisam entender que os modelos não necessariamente produzem resoluções únicas, e que eles têm incertezas e hipóteses simplificadoras inerentes. A boa aplicação da modelagem explica estas suposições e incertezas e ainda discute a sensibilidade dos resultados de modelagem para os dados de entrada. No entanto, a modelagem de transporte de contaminantes é claramente uma ferramenta forense importante que pode ser utilizada para apoiar a tomada de decisões de responsabilidade que envolvem a contaminação do subsolo.

O modelo matemático SCBR (Solução Corretiva Baseada no Risco), resultado da parceria entre a Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), através do laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas (REMAS) e a Petróleo Brasileiro S/A – PETROBRAS, é um modelo de apoio à investigação ambiental e à remediação de áreas impactadas. Ressalta-se que o modelo SCBR considera a interferência, em águas subterrâneas, do etanol sobre o transporte e transformação dos hidrocarbonetos de petróleo para os casos de contaminação por combustíveis onde há adição de etanol, como é o caso da gasolina brasileira.

2.3.3 Aplicações de etanol em derramamentos de gasolina no contexto forense

As aplicações de etanol no contexto forense ainda não estão bem estabelecidas. Isto deriva, em parte, da falta de dados de concentração de etanol coletados durante a maioria das campanhas de investigação de áreas impactadas ou dos estudos para fins forenses (STOUT et al., 2006). Os autores sugerem que a influência do etanol em casos forenses pode ser limitada devido principalmente a dois motivos: 1) a taxa extremamente rápida de transferência do etanol da gasolina em contato com a água para a água subterrânea, e 2) por sua rápida susceptibilidade à degradação sob condições aeróbia e anaeróbia (POWERS et al, 2001). Segundo Stout et al. (2006) estes dois fatores combinados podem retirar o etanol de uma área contaminada rapidamente e seus efeitos poderiam ser negligenciados neste tipo de investigação.

2.4 CENÁRIO DE CONTAMINAÇÃO

2.4.1 Formação da fonte de contaminação

Petróleo cru e seus derivados, como gasolina e diesel, são classificados como líquidos leves de fase não aquosa (LNAPL). Diferenças nas propriedades físicas e químicas entre a água e o LNAPL resultam na formação de uma interface física entre os líquidos, o que impede que os dois fluidos se misturem. Quando liberados na subsuperfície estes produtos vão inicialmente formar uma fonte contínua (também chamada de fase livre) que migra no subsolo entre seus poros e fraturas deslocando água e ar na zona insaturada e água na zona saturada. Quando a fonte persiste por muito tempo ou o volume derramado for grande, a migração descendente e lateral do produto livre pode ser extensiva. Quando a fonte cessa, a massa contínua de LNAPL tende a encolher e o processo de rompimento forma o LNAPL residual por onde o produto livre passou (Figura 3). O LNAPL residual é representado por glóbulos discretos de LNAPL nos poros do material do aquífero. Estes glóbulos individuais não são conectados entre si e estão imóveis sob a ação de forças capilares. O LNAPL residual será então uma fonte de liberação de contaminantes para a fase solúvel por longo período de tempo em água subterrânea (BEDIENT et al.,1994; WIEDEMEIER et al., 1999).

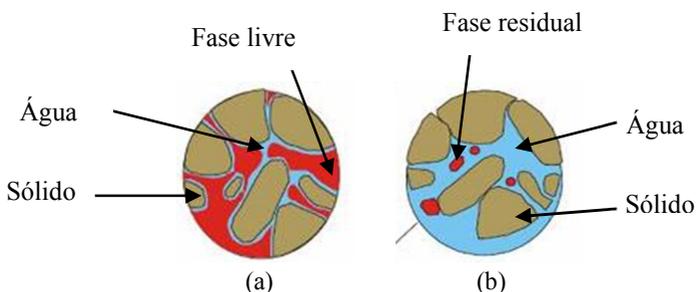


Figura 3: (a) Fase livre, (b) Fase residual (adaptado BEDIENT et al.,1994).

A distribuição espacial do LNAPL na subsuperfície pode sofrer impacto significativo com a variação natural do nível do lençol freático. Quando o nível da água desce, o LNAPL que está sobre a sua superfície acompanha o seu movimento. Quando o produto drena entre os poros do solo acompanhando a superfície freática, deixa um rastro de saturação residual formando uma fonte residual na zona insaturada (Figura 4). Reciprocamente, se o nível do lençol freático sobe, o LNAPL sobrejacente acompanha o movimento e esta mancha de fase residual é deixada na zona saturada (MAYER et al., 2005). Desta forma, o fluxo de água subterrânea que passa pela região da fonte dissolve os componentes solúveis do LNAPL formando uma pluma de contaminantes, a jusante da área da fonte, denominada fase dissolvida (BEDIENT et al., 1994). Esta fonte pode impactar grandes volumes de água subterrânea. Porém, como a solubilidade dos compostos presentes no LNAPL é baixa, a fonte de contaminação pode persistir por muitos anos no local onde foi derramada.

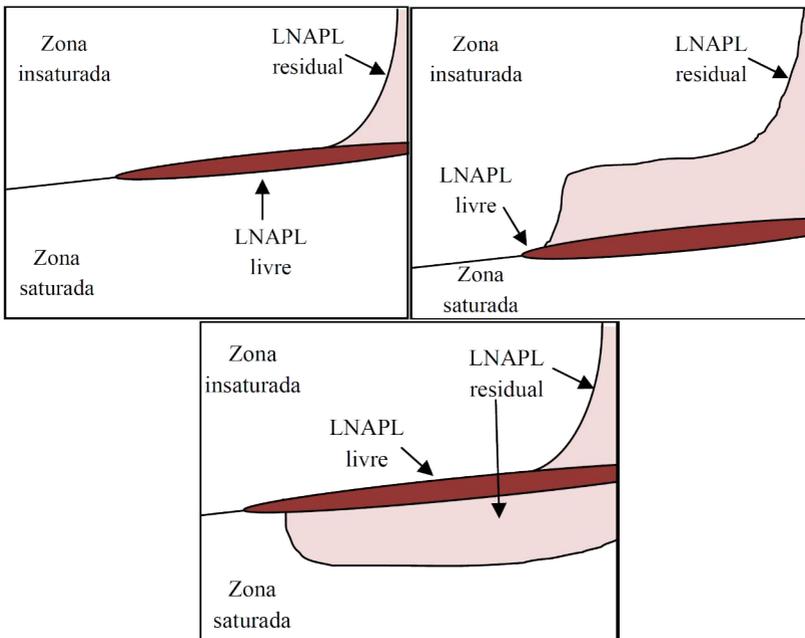


Figura 4: Efeito da subida e descida do nível da água na distribuição das fases livre e residual de um LNAPL (Adaptado FETTER, 1999).

Em uma área impactada a fonte de contaminação é representada pela fase livre e pela fase residual e a pluma é representada pela fase dissolvida. Estes dois estados são idealizados como duas fases distintas de contaminação. Os processos responsáveis pela migração dos hidrocarbonetos de petróleo são diferentes dos processos de migração e evolução da pluma (Figura 5). No entanto, as duas fases estão diretamente ligadas por meio do processo de dissolução. (NRC, 2004).

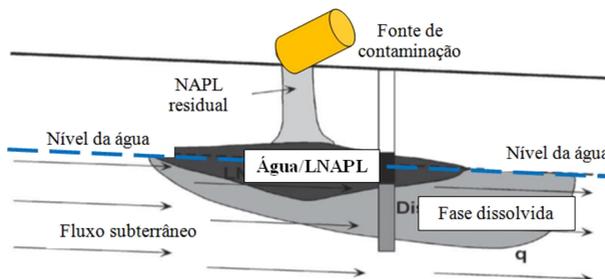


Figura 5: Modelo conceitual de dissolução da fonte de NAPL (HUNTLEY et al., 2002).

A combinação dos processos de decaimento natural da fonte de contaminação de hidrocarbonetos do petróleo é chamada de intemperismo ou intemperização da fonte de contaminação. Os hidrocarbonetos do petróleo podem ser mitigados naturalmente por diversos mecanismos de atenuação. Processos bióticos ou abióticos podem ser responsáveis pela degradação dos compostos e reações não destrutivas como dispersão, sorção e volatilização, que podem diminuir a concentração dos compostos dissolvidos na água subterrânea.

2.4.2 Intemperização da fonte de contaminação

"Intemperismo" é o termo geralmente utilizado para descrever a influência dos processos físicos, químicos e biológicos na alteração da composição dos hidrocarbonetos da gasolina liberados no ambiente. Dependendo das condições específicas do local, a intemperização no meio ambiente altera a composição química da gasolina na fase pura (KAPLAN et al., 1996). As investigações ambientais de contaminação por derivados da gasolina com objetivos forenses devem considerar as mudanças químicas devidas ao intemperismo, a fim de conciliar as

características químicas da gasolina com as possíveis fontes de contaminação (STOUT et al., 2006).

O estado de lixiviação da fonte de gasolina no ambiente é uma função da taxa de intemperização e por quanto tempo ela está ocorrendo. Esta taxa de decaimento é uma função de efeitos combinados de fatores específicos do local e do produto derramado, que podem variar de muitas maneiras. Estes fatores incluem as características do cenário e a formação da fonte (por exemplo, se ocorreu sobre ou sob a superfície do subsolo, o volume derramado, etc), a geometria da fonte, ou seja, a distribuição da massa no subsolo (a geometria da fonte afeta a área superficial exposta ao ar e à água, onde a lixiviação é maior), a composição do produto inicial da gasolina, as propriedades do solo e estratigrafia, e as condições hidrogeológicas. Como os fatores específicos do local podem mudar ao longo do tempo, a taxa de intemperismo também pode mudar no decorrer dos anos (STOUT et al., 2006). A migração dos compostos também é determinada por suas propriedades físico-químicas, dentre as quais estão massa molecular, solubilidade em água, pressão de vapor, constante da Lei de Henry, coeficiente de partição octanol-água e carbono orgânico-água (BEDIENT et al., 1994).

Embora a fonte de contaminação possa particionar para a água, ar e solo em porcentagens distintas (MAYER, 2005), neste trabalho será analisada apenas a relação entre fonte e fase dissolvida (Figura 6).

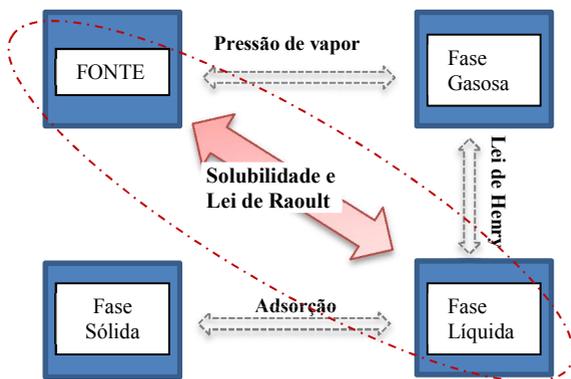


Figura 6: Modelo conceitual das relações de equilíbrio de transferência de massa para as fases líquida, gasosa e sólida (MAYER, 2005).

Dissolução

A dissolução dos BTEX da fonte para a água subterrânea é o mecanismo mais importante de contaminação e decaimento destes compostos no LNAPL em fase pura (AFCEE, 2003). A taxa de dissolução do LNAPL é controlada pela solubilidade efetiva dos hidrocarbonetos. A solubilidade efetiva dos compostos é determinada pela lei de Raoult, em que a concentração aquosa máxima do composto é determinada por sua fração molar presente no LNAPL e a solubilidade máxima do composto em água. Devido à redução da fração molar dos hidrocarbonetos mais solúveis a taxa de dissolução diminui ao longo do tempo. Os fatores que influenciam a solubilidade são: pH, temperatura, salinidade, matéria orgânica dissolvida e a presença de cossolventes (BEDIENT et al., 1999).

Transporte e transformação na fase dissolvida

Na fase dissolvida os mecanismos de transporte relacionados com a atenuação de contaminantes incluem: a advecção, a dispersão, a volatilização e a sorção. A biodegradação é o mecanismo mais importante da atenuação destrutiva destes compostos (ANDERSON, 1995).

A advecção é o principal mecanismo de transporte horizontal dos hidrocarbonetos a partir da fonte de contaminação e 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 mecânica é definida como o espalhamento do contaminante devido a heterogeneidade do meio poroso causando variações locais de velocidade (DOMENICO et al., 1990; WIEDEMEIER et al., 1999). Os processos responsáveis pela dispersão são o tamanho dos poros e a tortuosidade do caminho do fluxo e da fricção variável dentro de um mesmo poro (FETTER, 1994). A difusão molecular é um processo que ocorre em escala molecular e resulta no espalhamento das concentrações. É por este processo que o soluto em água se move de uma área de alta concentração para uma área de baixa concentração. O transporte por difusão pode ocorrer em ausência de velocidades (BEDIENT et al., 1994).

Embora não destrutiva, a volatilização remove contaminantes da água subterrânea (WIEDEMEIER et al, 1999). 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 sua pressão parcial 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).

A sorção é o processo no qual os contaminantes dissolvidos particionam da água e aderem às partículas que compõem o meio. Esse processo resulta no retardo da migração dos contaminantes em relação à velocidade média do fluxo e na redução das concentrações dissolvidas dos contaminantes no aquífero (WIEDEMEIER et al, 1999).

A biodegradação é o mecanismo mais importante da atenuação destrutiva, e consiste no processo em que microrganismos degradam matéria orgânica, transformando-a em materiais como dióxido de carbono, metano, água e biomassa (ANDERSON, 1995). A atenuação dos hidrocarbonetos de petróleo nos sistemas de água subterrânea depende amplamente das taxas com que os microrganismos degradam esses produtos (CHAPELLE et al., 1996). Na biodegradação aeróbia, o oxigênio dissolvido (O_2) é o receptor de elétrons e na degradação anaeróbia, os receptores de elétrons são: o nitrato (NO_3^-), o sulfato (SO_4^{2-}), o manganês (Mn^{4+}), o íon ferro (Fe^{3+}) e o dióxido de carbono (CO_2) (WIEDEMEIER et al., 1999). De acordo com a teoria termodinâmica, um doador de elétrons irá reduzir o oxidante mais forte disponível no meio, maximizando a liberação da energia (BAVEYE, 1998).

Interferência do etanol na biodegradação dos BTEX

Em casos de derramamento de gasolina com etanol, este é preferencialmente biodegradado, podendo resultar em inibição da atenuação natural dos compostos aromáticos em água subterrânea impactada por biocombustíveis (CORSEUIL et al. 1998; POWERS et al., 2001). Alguns estudos de laboratório e de campo demonstraram como a presença de etanol impacta negativamente a degradação biológica de hidrocarbonetos de petróleo, tais como BTEX,

especialmente sob condições metanogênicas (CORSEUIL et al., 1998; LOVANH et al., 2002; FERIS et al., 2008). Estudos anteriores de derramamento acidental de combustível com etanol também reportaram a acumulação de acetato e metano em consequência da degradação do etanol (FREITAS, 2010). Este aumento de metano e acetato é indicativo de incremento de biomassa e esta maior atividade microbiana poderia resultar no aceleração da degradação dos BTEX após o esgotamento do etanol (CAPIRO, 2008; MACKAY et al, 2006). Corseuil et al (2011) advertem que o efeito inibitório do etanol pode ocorrer além do período em que o etanol estiver presente na área impactada, pois a acumulação de acetato pode limitar a degradação dos BTEX. Desta maneira, em lugares impactados por biocombustíveis é importante que o monitoramento de acetato e metano seja realizado junto com o monitoramento dos BTEX pois ambos são indicativos de que a biodegradação está ocorrendo e podem ser informação importante na hora de modelar o comportamento dos BTEX.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Uma área experimental de estudo de liberação controlada de gasolina comercial brasileira em água subterrânea foi escolhida para aplicação do método das razões de BTEX e para calibrar o modelo SCBR com as concentrações de etanol e benzeno em um poço próximo à fonte.

3.1. DESCRIÇÃO DA ÁREA EXPERIMENTAL

A área experimental onde foi realizado o experimento de liberação controlada de gasolina com etanol está localizada no sul da cidade de Florianópolis (SC), na Fazenda Experimental da Ressacada (Latitude: 27°30'S, Longitude: 48°30'O). O clima na região é mesotérmico úmido, com precipitação média de 1600 mm por ano e temperatura média da água subterrânea de 22 °C. A geologia regional é caracterizada por areia fina cinza de granulometria uniforme com menos de 5% de silte e argila. A direção do fluxo subterrâneo varia localmente até 40°, com uma velocidade média de 3,1 m por ano e o nível do lençol freático oscila entre 0,8 a 1,8 m (Figura 7) (CORSEUIL et al., 2011).



Figura 7: Localização da área experimental.

Em dezembro de 1998, foi realizada uma liberação controlada de 100 litros de gasolina brasileira (contendo 24% de etanol e 0,534% de benzeno v/v) em uma área escavada de 2,0 x 1,0 m que expôs a superfície freática.

O monitoramento da área experimental foi realizado a partir de 51 poços subterrâneos multiníveis com profundidades de 1,0; 2,0; 2,5; 3,5 e 4,5 m abaixo do nível do solo. Cada poço de monitoramento é composto por um cano de PVC e mangueiras finas de PEBD (polietileno de baixa densidade) que chegam a cada uma das profundidades. Além dos poços, a área é coberta por lona plástica e brita. Detalhes sobre o experimento podem ser encontrados em Fernandes (2002). Para calibrar o modelo SCBR foram utilizados dados das concentrações da fase dissolvida de etanol e benzeno do nível 2,0m do poço de monitoramento PM4, este poço e nível foi escolhido por ter apresentado as maiores concentrações medidas de benzeno e etanol ao longo do experimento (Figura 8).

Entre dezembro de 1998 e março de 2013 foram realizadas 21 campanhas de monitoramento. A periodicidade das coletas foi variável ao longo do tempo (Tabela 3).

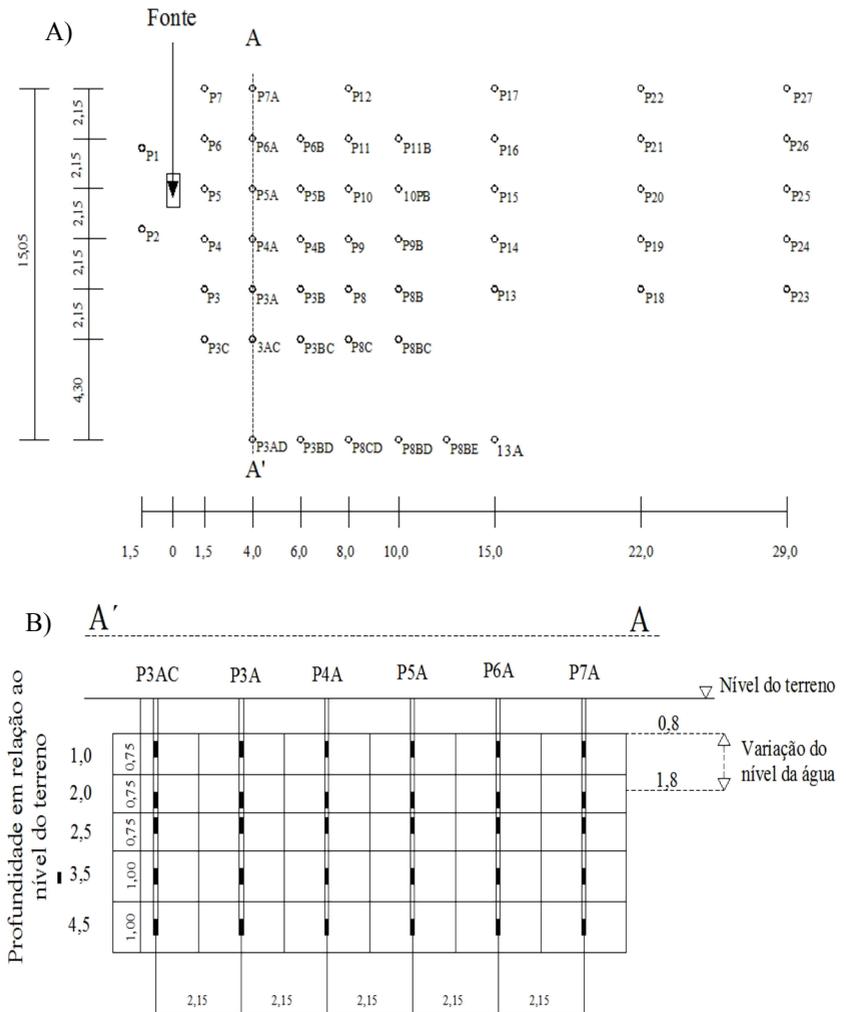


Figura 8: Área experimental da Ressacada – Poços de Monitoramento (A) vista em planta e (B) corte transversal de A' a A. Todas as distâncias estão em metros.

Tabela 3- Distribuição das coletas de monitoramento da água subterrânea na área experimental da atenuação natural monitorada.

Coleta	Data	Tempo após a liberação do combustível		
		Dias	Meses	Anos
1	Dez/1998	14	0,5	0,0
2	Jan/1999	51	1,7	0,1
3	Mar/1999	113	3,7	0,3
4	Mai/1999	168	5,5	0,5
5	Ago/1999	251	8,3	0,7
6	Out-Nov/1999	328	10,8	0,9
7	Abr/2000	497	16,3	1,4
8	Nov/2000	708	23,3	1,9
9	Ago/2001	974	32	2,7
10	Jan/2002	1127	37,1	3,1
11	Out/2002	1370	45,0	3,8
12	Dez/2003	1821	59,9	5,0
13	Ago/2004	2065	67,9	5,7
14	Jul/2005	2409	79,2	6,6
15	Jul/2006	2774	91,2	7,6
16	Mai-Jun/2007	3109	102,2	8,5
17	Abr-Mai/2008	3467	114,0	9,5
18	Mai/2009	3828	125,9	10,5
19	Jun/2010	4223	138,8	11,6
20	Ago/2011	4631	152,3	12,7
21	Mar/2013	5210	171,3	14,3

3.2. RAZÕES DE BTEX

Para verificar a fiabilidade da utilização das razões de BTEX na determinação da idade da fonte foram utilizados os dados de concentração de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos do nível 2 dos poços próximos à fonte P4, P5, P3A e P5A (Figura 8). Foram calculados os Rb de cada poço ao longo de 12 anos de monitoramento e estes dados foram plotados junto com a curva genérica de Kaplan. Posteriormente, para cada campanha de monitoramento foram calculadas as idades estimadas de fonte para cada poço analisado e calculou-se a variação do erro para cada tempo que o método apresentou com a finalidade de estimar a idade da fonte do derramamento controlado de gasolina da Ressacada.

3.3. INTERFERÊNCIA DOS EFEITOS DO ETANOL NAS CONCENTRAÇÕES AQUOSAS DE BTEX

A identificação dos efeitos do etanol, limitação da biodegradação dos BTEX e posterior aumento do coeficiente de biodegradação dos BTEX, foi realizada de duas maneiras. Uma identificou o momento em que a concentração de BTEX começou a decair no poço P4 (2,6m da fonte). Este momento indica qual a concentração de etanol que limita a biodegradação dos BTEX. A outra, com a identificação da região onde o etanol esteve presente e as resultantes concentrações de acetato e metano mais elevadas, indicou o aumento de biomassa e conseqüentemente o aumento da taxa de biodegradação dos BTEX.

3.4. MODELAGEM DE GASOLINA COM ETANOL EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

3.4.1 O modelo numérico Solução Corretiva Baseada no Risco – SCBR

O modelo numérico Solução Corretiva Baseada no Risco (SCBR), desenvolvido pela Universidade Federal de Santa Catarina e Petrobras, é uma ferramenta para gerenciamento de áreas contaminadas. O SCBR é um modelo bidimensional, numérico, que simula cenários de contaminação de aquíferos não confinados (CORSEUIL et al, 2006). O modelo de fluxo bidimensional de água subterrânea para aquíferos não confinados, implementado no SCBR, é baseado na equação de Boussinesq (FETTER, 2004).

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\mathbf{K}_x \mathbf{h} \frac{\partial \mathbf{h}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mathbf{K}_y \mathbf{h} \frac{\partial \mathbf{h}}{\partial y} \right) + (\mathbf{q}_z |_0 + \mathbf{I}) + \mathbf{F} = \mathbf{S}_y \frac{\partial \mathbf{h}}{\partial t} \quad \text{Equação 2}$$

onde: \mathbf{K}_x e \mathbf{K}_y são componentes principais do tensor condutividade hidráulica, ao longo dos eixos de coordenadas x e y , respectivamente [L/T]; $[\mathbf{q}_z]_0$ é a velocidade específica da água subterrânea, na direção de z , que atravessa a base do aquífero, representando a drenança (ganho ou perda) de água através da interface com a camada confinante inferior [L/T]; \mathbf{I} é termo de infiltração de água (recarga) através da superfície superior da zona saturada do meio, representando o volume de água introduzido no aquífero por unidade de tempo [L/T]; \mathbf{S}_y é o coeficiente de armazenamento do meio não-saturado, [adimensional] e \mathbf{F} representa o termo fonte ou sumidouro de água, ou seja, o volume de água introduzido (ou retirado) por unidade de área do meio e por unidade de tempo [L³/L³.T].

No SCBR os mecanismos de transporte e transformação dos contaminantes são simulados baseados na seguinte equação:

$$\frac{\partial(\rho C)}{\partial t} = \frac{1}{R} \left[\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho \mathbf{D}_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial(\rho C v_i)}{\partial x_i} \right] - \lambda \rho C + \frac{W \rho C}{n \Delta x \Delta y \Delta z} \quad \text{Equação 3}$$

em que ρ é a massa específica do solo [M/L³], C é a concentração do contaminante [M/L³], t é o tempo [T], R é o coeficiente de retardo [-], \mathbf{D}_{ij} é o tensor dispersão hidrodinâmica [L²/T], C é a concentração

[M/L³], λ é o coeficiente de biodegradação [1/T], V é a velocidade da água subterrânea [L/T], W é o fluxo volumétrico [L³/T], n é a porosidade efetiva e x,y,z são os eixos coordenados. A biodegradação dos contaminantes é simulada segundo uma cinética de primeira ordem.

O aumento das concentrações de hidrocarbonetos de petróleo em água devido ao efeito da cossolvência é representado por uma relação log-linear (CORSEUIL et al., 2004), onde C_{iC} é a solubilidade do soluto em água com efeito da cossolvência, C_{iR} é a solubilidade do soluto em água pura, $f_{v\ etanol}$ é a fração volumétrica do cossolvente na fase aquosa, no caso o etanol, e K_{ow} é o coeficiente de partição octanol-água (Equação 4).

$$\log C_{iC} = \log C_{iR} + f_{v\ etanol} \cdot (0,76 \cdot \log K_{ow} - 0,83) \quad \text{Equação 4}$$

A degradação preferencial do etanol em relação aos BTEX é simulada atribuindo-se valor nulo ao coeficiente de biodegradação dos hidrocarbonetos do petróleo enquanto a concentração limitadora prescrita for menor que a concentração de etanol simulada. A influência do etanol na biodegradação dos compostos BTEX e, conseqüentemente, a sua interferência sobre a idade da fonte de contaminação foram avaliadas pela comparação entre os resultados do experimento de campo (com etanol) e a simulação de um derramamento com e sem a presença de etanol.

Varição da massa da fonte

A região da fonte é considerada como sendo de geometria de prisma retangular (Figura 9). A taxa em que os contaminantes deixam o prisma é calculada em função dos processos de transporte e transformação dos contaminantes; a taxa de volatilização é negligenciada (Equação 2) e o fluxo de água subterrânea é considerado constante.

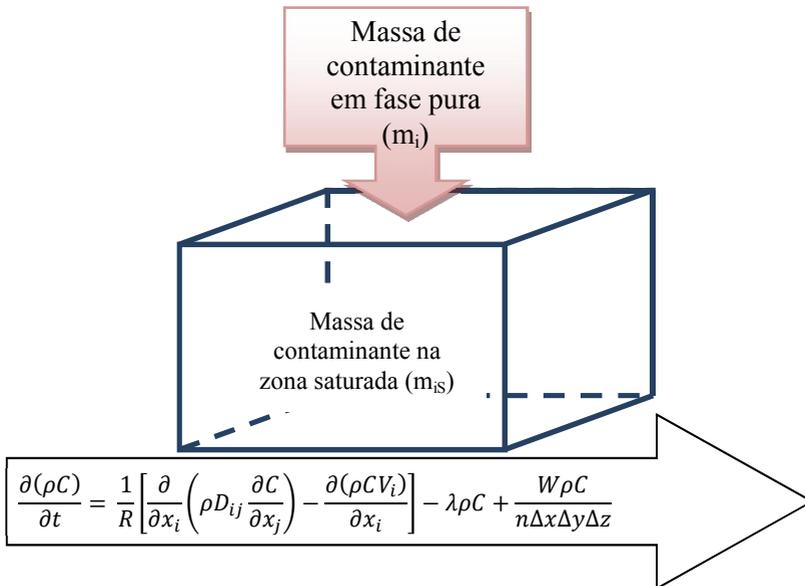


Figura 9: Modelo de transferência de massa da fonte, fase pura, para fase dissolvida.

No caso de um derramamento de gasolina brasileira, para calcular o decaimento da massa de benzeno na fonte:

A fração molar do benzeno na gasolina é calculada da seguinte maneira:

$$x_i = \frac{n_i}{n_p} \quad \text{Equação 5}$$

em que x_i é a fração molar do benzeno na gasolina, n_i é o número de mols do benzeno e n_p é o número de mols da gasolina.

O número de mols tanto do benzeno como da gasolina é calculado da seguinte maneira:

$$n = \frac{V \times D}{M} \quad \text{Equação 6}$$

em que n é o número de mols, V é volume, D é densidade e M é massa molar.

O cálculo da solubilidade em água é feito da seguinte maneira:

primeiro calcula-se qual a solubilidade pela lei de Raoult:

$$C_{iR} = S_i \cdot x_i \quad \text{Equação 7}$$

em que C_{iR} é a concentração máxima do benzeno no volume de controle, S_i é a solubilidade do benzeno em água e x_i é a fração do benzeno na fonte de gasolina.

Se houver etanol no volume de controle, calcula-se qual a concentração com a cossolvência:

$$B = 0,76 \log K_{ow} - 0,83 \quad \text{Equação 8}$$

$$C_{iC} = C_{iR} 10^{B f_{v_{etanol}}} \quad \text{Equação 9}$$

em que B é a medida da capacidade relativa do co-solvente em solubilizar os compostos orgânicos hidrofóbicos (energia de cossolvência), C_{iC} é a concentração máxima do benzeno no volume de controle com cossolvência e $f_{v_{etanol}}$ é a fração volumétrica do etanol no volume de controle.

Em seguida calcula-se qual a concentração máxima no volume de controle que é limitada pela massa disponível na fonte:

$$C_{i \max} = \frac{m_{i \text{ tot}}}{V_v} \quad \text{Equação 10}$$

$$m_{i \text{ tot}} = V_{i \text{ tot}} \cdot D_i \quad \text{Equação 11}$$

$$V_{i \text{ tot}} = V_i \cdot V_{iu} \quad \text{Equação 12}$$

em que $C_{i \max}$ é a concentração máxima do benzeno no volume de controle, $m_{i \text{ tot}}$ é a massa total de benzeno na fonte, V_v é o volume de água de mistura no volume de controle, $V_{i \text{ tot}}$ é o volume total de benzeno, V_i é o volume de benzeno na fonte, V_{iu} é o volume de benzeno no volume de controle e D_i é a densidade do benzeno.

A concentração de benzeno a ser adotada é a menor das duas calculadas, ou seja:

$$C_i = \min((C_{iR} \text{ ou } C_{iC}), C_{i \max}) \quad \text{Equação 13}$$

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

A massa de benzeno da fase pura (m_i) é transferida para a massa do volume da fonte na zona saturada (m_{iS}). A atualização da massa do benzeno na fase pura (nova m_i) é calculada como:

$$\text{nova } m_i = m_{iS} - m_i \quad \text{Equação 14}$$

em que a nova massa na fonte é massa de benzeno na fonte em fase pura menos a massa transferida para a fonte na zona saturada.

3.4.2 Calibração do modelo SCBR com dados do experimento da Ressacada

Para calibrar o SCBR foram utilizados os dados de campo do experimento de derramamento controlado de gasolina comercial brasileira na Fazenda Ressada, com mais de 12 anos de monitoramento.

Determinação da área da fonte

Para determinar as dimensões verticais da fonte, onde o fluxo de água subterrânea passa perpendicularmente, foram utilizadas as concentrações medidas do benzeno na primeira linha de poços (Figura 8) na coleta onde estas concentrações foram máximas. Para determinar a área vertical da fonte foi utilizado o logaritmo das concentrações medidas do composto 1,9 anos após o derramamento (coleta 8). Os dados foram interpolados com o Software Surfer 8.0 com o método da mínima curvatura, por apresentar menor erro quadrático médio dentre os métodos determinísticos de interpolação (NUNES & CORSEUIL, 2007; CORSEUIL et al., 2011).

Simulação das concentrações de etanol e benzeno

A calibração do modelo SCBR utilizando a concentração aquosa de etanol e benzeno foi realizada através de ajuste, por tentativa e erro, dos dados de dispersão, concentração limitante de etanol na degradação do benzeno e aumento do coeficiente de biodegradação do benzeno na fonte. Primeiro calibrou-se o etanol ajustando os valores de dispersão, em seguida foi determinada a concentração de etanol limitante da biodegradação do benzeno. Para simular o aumento da biodegradação na fonte foi criada uma área na fonte em que o coeficiente de biodegradação do benzeno possui maior taxa que o restante da pluma simulada. Os valores de concentração limitante de etanol e de maior coeficiente de biodegradação na fonte foram escolhidos a partir da curva que melhor se ajustou com os valores observados em campo.

A análise quantitativa da calibração foi realizada tendo como base as normas ASTM D5981 de 2008 e ASTM D5490 de 2008. O modelo estará calibrado quando o quociente entre o desvio padrão residual e a amplitude não ultrapassar 15% (Anderson & Wossner, 1992).

Os dados de campo e as propriedades dos compostos simulados são apresentados na Tabela 4. Os valores dos parâmetros do solo são inerentes às características de campo da Fazenda Ressacada. Os coeficientes de retardo e biodegradação do benzeno e etanol foram determinados por Corseuil et al. (2011) e são específicos do local de estudo. Os demais valores para os dados de benzeno, etanol e gasolina brasileira são encontrados no banco de dados do SCBR. Os valores de influência do etanol - concentração limitante e coeficiente de biodegradação na fonte - foram determinados neste estudo.

Tabela 4: Dados de entrada do modelo.

Parâmetro	Valor
<i>Solo</i>	
Densidade do aquífero	1700 Kg/m ³
Dispersão hidrodinâmica longitudinal	0,12m
Condutividade hidráulica	1,1*10 ⁻⁴ cm/s
Porosidade efetiva	0,2
Carbono orgânico	0,06%
<i>Benzeno</i>	
Coefficiente de retardo	1,14
Coefficiente de biodegradação	0,81 ano ⁻¹
Massa específica	0,8765 g/cm ³
Peso molecular	78,11 g/mol
Solubilidade em água	1790 mg/L
Log Kow	2,13
Koc	61,7 L/Kg
Constante da Lei de Henry	0,23
Coefficiente de difusão na água	1,0x10 ⁻⁵ cm ² /s
Coefficiente de difusão no ar	0,09 cm ² /s
Coefficiente da saturação de vapor	413000 mg/m ³
Pressão de vapor	96,7mmHg
<i>Etanol</i>	
Coefficiente de retardo	1,0
Coefficiente de biodegradação	1,04 ano ⁻¹
Massa específica	0,789 g/cm ³
Peso molecular	46,1 g/mol
Solubilidade em água	789000000 mg/L
Log Kow	-0,31
Koc	1,0 L/Kg
Coefficiente Ef. Lei de Henry	0,000204
Coefficiente de difusão na água	1,3x10 ⁻⁵ cm ² /s
Coefficiente de difusão no ar	0,102 cm ² /s
Coefficiente de saturação de vapor	150000 mg/m ³
Pressão de vapor	59,3mmHg
<i>Gasolina brasileira</i>	
Massa específica	0,750 g/cm ³
Peso molecular	100,0 g/mol
<i>Influência do etanol</i>	
Concentração limitante	0,01 mg/L de etanol
Coefficiente de biodegradação na fonte	15,0 ano ⁻¹

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 APLICAÇÃO DO MÉTODO DAS RAZÕES DE BTEX PARA ESTIMATIVA DA IDADE DA FONTE

Para verificar a fiabilidade da utilização das relações de BTEX na determinação da idade da fonte foram utilizados dados de 12 anos de monitoramento de quatro poços próximos à fonte do experimento de derramamento controlado de gasolina brasileira (Anexos A, C, D e E). Os resultados indicam que as relações de BTEX para estimar a idade do derramamento foram variáveis para os diferentes poços analisados indicando que o método não foi adequado para determinar a idade da fonte de contaminação do experimento da Ressacada (Figura 10). A Tabela 5 mostra que o erro na estimativa da idade do derramamento variou de -53% a 1740% do tempo real do experimento. Este resultado comprova a recomendação de Alvarez et al. (1998) quando advertem que a utilização de razões de BTEX é uma abordagem simples e tentadora para estimar o período de um derramamento, no entanto, inferir a idade da fonte com base nestas relações é uma abordagem válida apenas em situações raras e muito restritas. Estabelecer relações empíricas entre razão de BTEX e tempo de um derramamento requer conhecimento da composição da gasolina, volume derramado e processos físicos, químicos e biológicos que afetam as concentrações de BTEX. Por este motivo as concentrações relativas dos compostos BTEX não devem ser utilizadas na determinação da idade da fonte de derramamentos de petróleo de forma segura (ALVAREZ et al., 1998). Dentre os fatores específicos de cada área impactada, os que podem afetar esta razão são textura e composição do solo, diversidade microbológica, disponibilidade de receptores de elétrons, dimensões do derramamento, química da água e características hidrodinâmicas do local. A proporção relativa dos compostos BTEX depende ainda de diversos mecanismos de lixiviação que são específicos para cada caso e sua aplicação pode indicar o resultado da idade da fonte variável dependendo do poço escolhido para análise de um mesmo derramamento.

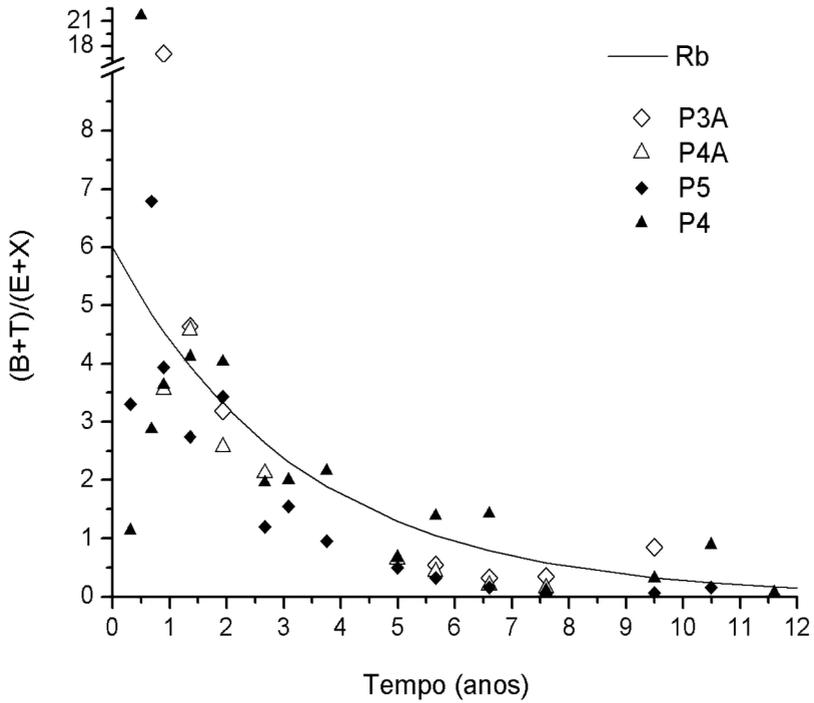


Figura 10: Utilização da curva $Rb = 6,0 \exp(-0,308T)$ com os dados de atenuação natural monitorada da Ressacada para estimar a idade do derramamento.

Tabela 4: Idade real do experimento e idades estimadas com a curva R_b em quatro poços próximos à fonte e variação do erro da estimativa da idade dependendo do poço analisado.

Tempo real do derramamento (anos)	Tempo estimado segundo o método das razões de BTEX (anos)				Variação do erro (%)	
	P4	P5	P4A	P3A	menor idade estimada	maior idade estimada
0.3	5.4	1.9	-	-	625	1741
0.5	-4.2	-	-	-	*	
0.7	2.4	-0.4	-	-	*	347
0.9	1.6	1.4	1.7	-3.4	*	189
1.4	1.2	2.5	0.9	0.8	-39	186
1.9	1.3	1.8	2.8	2.1	-34	142
2.7	3.6	5.2	3.4	-	127	196
3.1	3.6	4.4	-	-	116	143
3.8	3.3	6.0	-	-	-11	159
5.0	7.1	8.0	7.3	-	142	161
5.7	4.8	9.4	8.5	7.8	-16	167
6.6	4.7	11.8	11.1	9.5	-29	178
7.6	12.8	15.8	12.1	9.2	121	121
9.5	9.5	14.3	-	6.4	67	151
10.5	6.2	11.7	-	-	-41	112
11.6	14.2	-	-	-	122	
12.7	6.6	6.0	-	-	-53	-48

* R_b>6 – Valores fora da curva

Em casos de derramamentos de biocombustíveis o efeito do etanol sobre os compostos aromáticos pode alterar o comportamento das concentrações de BTEX dissolvidas em água. Esta influência pode depender do poço analisado, ou seja, se o etanol estava presente ou não e quando foi esgotado do local. Os elevados valores de R_b da área experimental (Figura 10) podem estar relacionados com a limitação da

degradação dos BTEX no começo do experimento. Já a estimativa da idade mais avançada da fonte pode estar relacionada com o aumento da biodegradação devido ao aumento da biomassa proveniente da biodegradação do etanol. A magnitude dos efeitos do etanol sobre os compostos aromáticos é específica de cada cenário de derramamento, podendo alterar consideravelmente as relações relativas dos BTEX. Desta maneira a aplicação da curva de R_b em derramamentos de misturas de biocombustíveis pode resultar em erros significativos na estimativa da idade da fonte.

4.2 MODELAGEM DE DERRAMAMENTOS DE GASOLINA COM ETANOL

4.2.1 Influência do etanol na degradação de compostos aromáticos e sua influência na estimativa da idade da fonte

Em casos de derramamentos de gasolina com etanol, o etanol pode influenciar de forma a inibir a degradação dos compostos aromáticos dissolvidos em água e consequentemente na previsão da idade da fonte. O etanol é preferencialmente biodegradado podendo resultar em inibição da atenuação natural dos compostos aromáticos em água subterrânea impactada por biocombustíveis (CORSEUIL et al., 1998, POWERS et al., 2001; NELSON et al., 2010). Os resultados do experimento da Ressacada, demonstraram que a redução da concentração dissolvida dos BTEX ocorreu somente 2 anos após a liberação controlada do combustível, período em que foi observado o esgotamento do etanol na região da fonte de contaminação para um poço localizado a aproximadamente três metros da fonte de contaminação (Figura 11) (Anexos A, B, C, D e E). Este resultado corrobora com Corseuil et al (2011) e indica que a degradação dos compostos BTEX está condicionada ao tempo de permanência do etanol na área com presença de fase residual e/ou fase livre do produto. Na modelagem da intemperização da fonte de contaminação o efeito negativo do etanol é representado por sua preferencial degradação e consequente limitação da degradação dos compostos aromáticos. Durante o período em que o etanol estiver presente na região da fonte, a diminuição da fração não aquosa de BTEX dependerá principalmente do processo de dissolução. A não inclusão deste mecanismo de degradação preferencial na modelagem poderá implicar em uma estimativa subestimada da idade do derramamento.

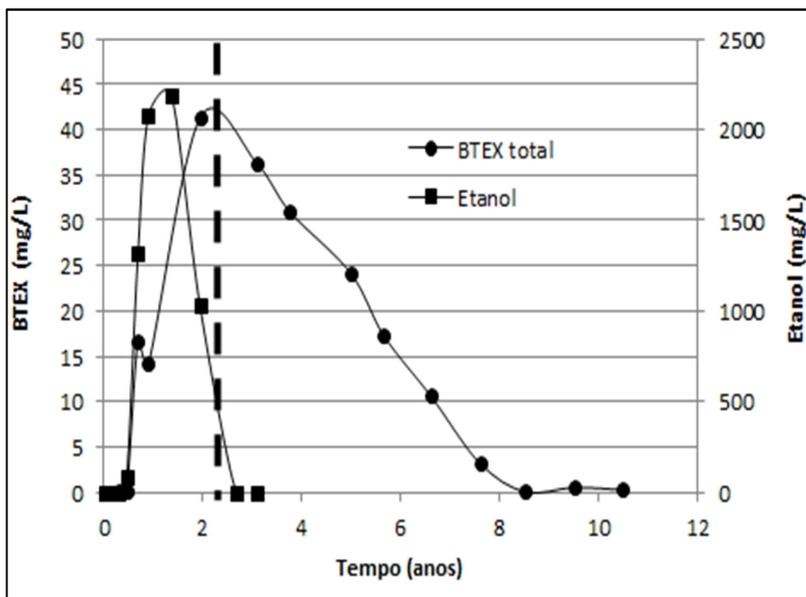


Figura 11: Concentração dissolvida de BTEX total e etanol no poço P4. --- A concentração dos BTEX começou a diminuir após o esgotamento do etanol.

Após a migração e/ou atenuação do etanol na região onde foi realizada a liberação controlada do combustível, o incremento de biomassa responsável pela degradação inicial do etanol poderá resultar em um aumento na taxa de degradação dos BTEX e, conseqüentemente, na diminuição do tempo de intemperização da fonte. O processo de biodegradação anaeróbia do etanol resulta na produção dos metabólitos acetato e metano. No experimento da Ressacada, o decaimento da concentração de etanol na região da fonte foi acompanhado da produção de acetato e metano, o que demonstra a ocorrência de processos anaeróbios (metanogênicos) de biodegradação que, possivelmente, foram decorrentes da estimulação da biomassa pela presença do etanol (Figura 12) (Anexos B). Estes resultados indicam uma degradação metanogênica do etanol e conseqüente aumento da biomassa próximo da fonte (CORSEUIL et al., 2011). Estudos anteriores de derramamento acidental de combustível com etanol também reportaram a acumulação de acetato e metano provenientes da degradação do etanol (FERIS et al., 2008; FREITAS, 2010). A máxima concentração de metano próximo à

fonte em 2,9 anos de experimento coincide com o esgotamento do etanol e começo de decaimento dos BTEX. Sugere-se então que ocorreu aumento da biomassa perto da fonte onde o etanol estava presente em maior concentração. Este incremento de biomassa pode acelerar a degradação dos BTEX após a presença do etanol (CAPIRO, 2008). Depois do desaparecimento do etanol, os BTEX passaram a ser degradados e a fonte de contaminação foi esgotada após transcorridos seis anos (Figura 11). Assim, posteriormente ao efeito inibitório do etanol sobre os compostos aromáticos, pode ocorrer a aceleração da cinética de degradação dos BTEX, em virtude da estimulação da biomassa. Se este efeito limitante não for considerado na modelagem, o tempo estimado para a completa remoção da fonte estará sendo superestimado, dependendo do momento analisado. Os efeitos que interferem no processo de intemperização da fonte durante a presença do etanol e após o seu esgotamento, demonstram as dificuldades em utilizar modelos simplificados para a estimativa do tempo do derramamento. Desta forma, a consideração do etanol na modelagem de derramamentos de gasolina poderá fornecer uma estimativa mais precisa da idade da fonte de contaminação.

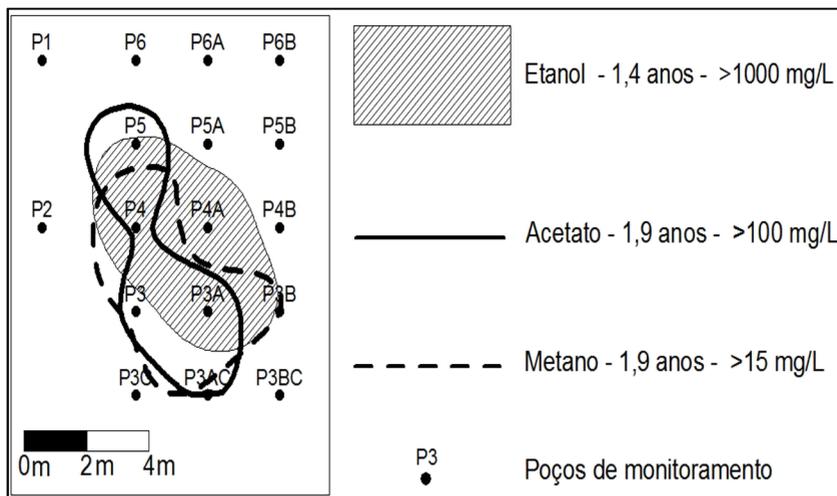


Figura 12: Pico de etanol no P4 ocorreu em 1,4 ano e altas concentrações de metano e acetato ocorreram quando o etanol começou diminuir.

4.2.2 Calibração do modelo SCBR com os dados de campo da Ressacada

Determinação da geometria da fonte de contaminação

A partir dos dados de concentração de benzeno no momento em que as concentrações estavam mais elevadas, as dimensões da fonte foram determinadas como: dois metros de profundidade, três metros perpendicular ao fluxo (Figura 13) e o comprimento, paralelo ao fluxo, foi estimado em dois metros.

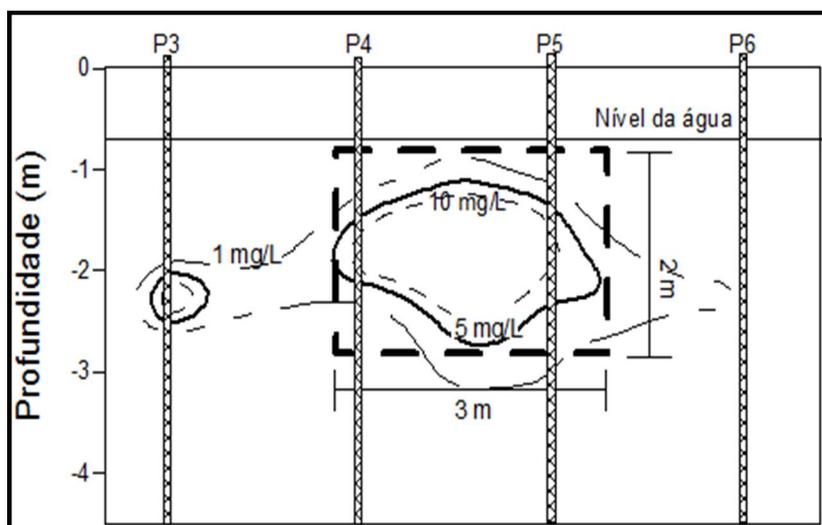


Figura 13: Determinação da região da fonte (zona de maiores concentrações de benzeno em $t=1,9$ ano). Corte vertical da primeira linha de poços a partir da fonte de contaminação. A região de maior concentração de benzeno representa a área vertical da fonte de contaminação, constituída por fase livre e residual.

Simulação das concentrações de etanol e benzeno

Os resultados do experimento de campo da liberação controlada de gasolina brasileira demonstraram a importância da consideração dos efeitos do etanol na modelagem dos hidrocarbonetos de petróleo. Tanto a inicial limitação como o posterior aumento da biodegradação dos BTEX são efeitos implementados no software SCBR e foram considerados na simulação do benzeno.

A calibração do modelo SCBR foi realizada para os compostos etanol e benzeno com os dados da área experimental já apresentados anteriormente. A primeira simulação do benzeno foi realizada sem considerar os efeitos do etanol (Figura 14). Como pode ser observado, a concentração máxima simulada de benzeno (9,5 mg/L) ficou abaixo das concentrações observadas em campo (11,4 mg/L) (ANEXO A). Uma interpretação para este ocorrido é que sem a consideração do efeito limitante do etanol, a biodegradação do benzeno é simulada e considerada desde o princípio do derramamento, o que resulta em maior atenuação das concentrações dissolvidas do composto desde o princípio do derramamento.

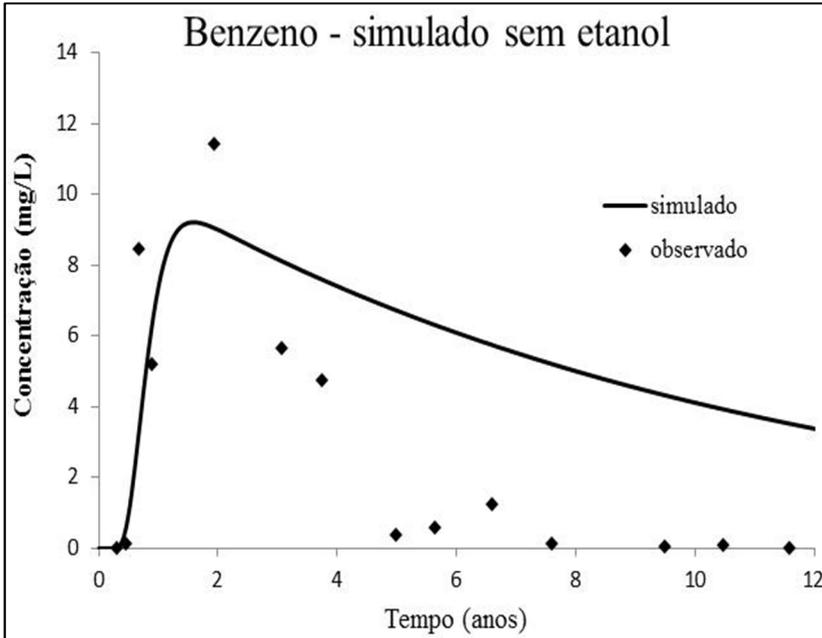


Figura 14: Simulação do benzeno sem os efeitos do etanol – P4.

Em seguida foi calibrada a concentração de etanol no P4. O ajuste da curva foi realizado com valores de dispersividade (Figura 15).

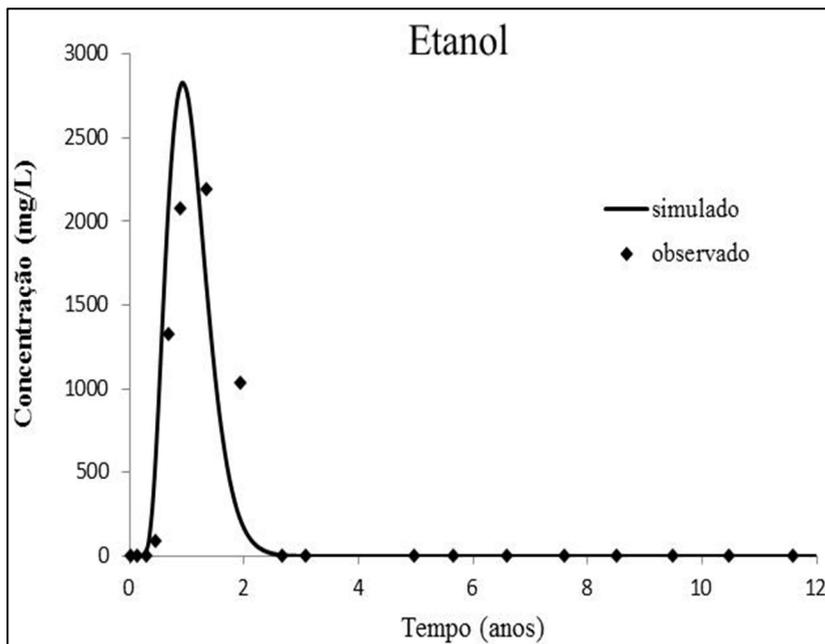


Figura 15: Calibração do etanol – P4.

Com a calibração do etanol e a definição do valor de dispersividade, foi simulado o benzeno com o valor de concentração de etanol limitante da biodegradação do benzeno (Figura 16). A simulação de concentração de benzeno que melhor se ajustou aos valores observados foi resultante da concentração limitante de etanol de 0,01 mg/L. Nesta etapa da calibração, ou seja, em que o benzeno não é biodegradado, o modelo SCBR foi calibrado até a concentração de benzeno atingir valor máximo (11,4 mg/L). Desta forma, durante os primeiros 3,6 anos a presença do etanol na região da fonte limitou a biodegradação dos BTEX. A diminuição da massa na fonte dos compostos aromáticos foi resultado basicamente dos processos de dissolução e transporte na água subterrânea. O decaimento das concentrações de benzeno foi ajustado na etapa seguinte.

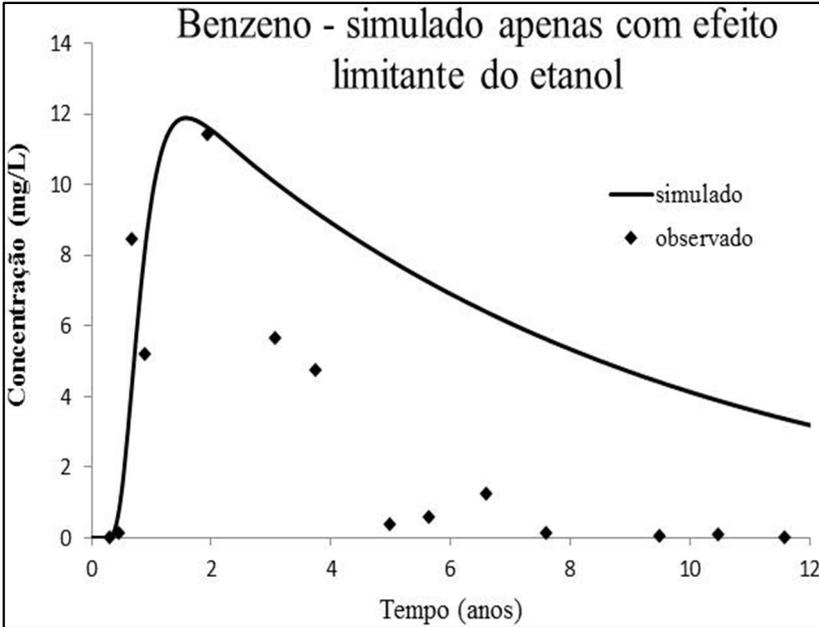


Figura 16: Simulação do benzeno com a concentração de etanol que limita a biodegradação do benzeno – P4

O último passo da calibração foi realizado com a utilização de um recurso do modelo SCBR chamado de “área de análise”. Com este recurso é possível criar uma zona dentro do domínio de simulação com valores diferentes de biodegradação (Figura 17). O coeficiente de biodegradação do benzeno da área de estudo foi determinado por Corseuil et al (2011) como $0,81 \text{ ano}^{-1}$ e utilizado neste estudo. Determinou-se que a área de análise estaria exatamente sobre a fonte de contaminação e com as mesmas dimensões desta. No ajuste da concentração simulada do benzeno o coeficiente que melhor representou os valores observados em campo no P4 foi o de coeficiente de biodegradação igual a 15 ano^{-1} . A calibração do benzeno apresentou valor de quociente entre o desvio padrão residual e a amplitude igual a 14,2% configurando o modelo como calibrado (APÊNDICE A). A concentração na fase dissolvida de benzeno na região da fonte indica que em oito anos, a massa de benzeno presente na fase pura da gasolina

foi completamente intemperizada. Assim, a partir de uma concentração dissolvida de benzeno na região da fonte é possível estimar com o modelo a idade da fonte, ou seja, o período aproximado de quando aconteceu o derramamento (Figura 18).

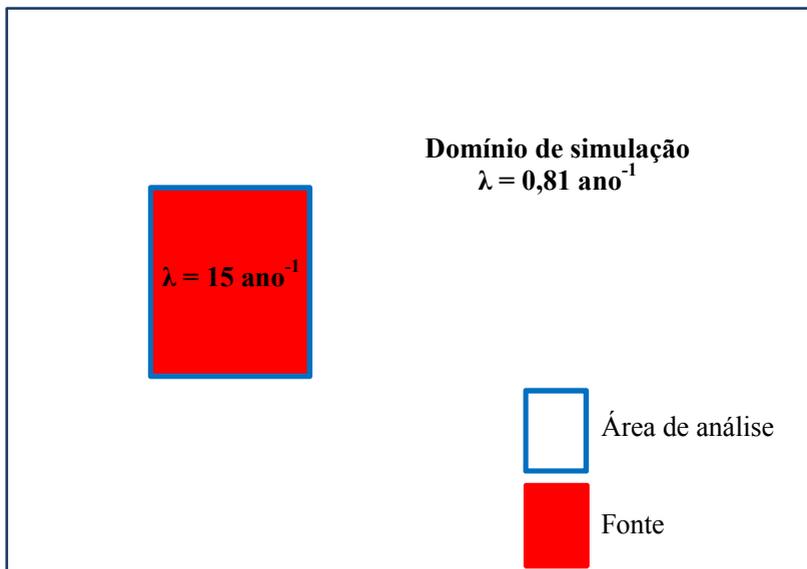


Figura 17: Coeficiente de biodegradação do benzeno na região da fonte e no restante do domínio de simulação.

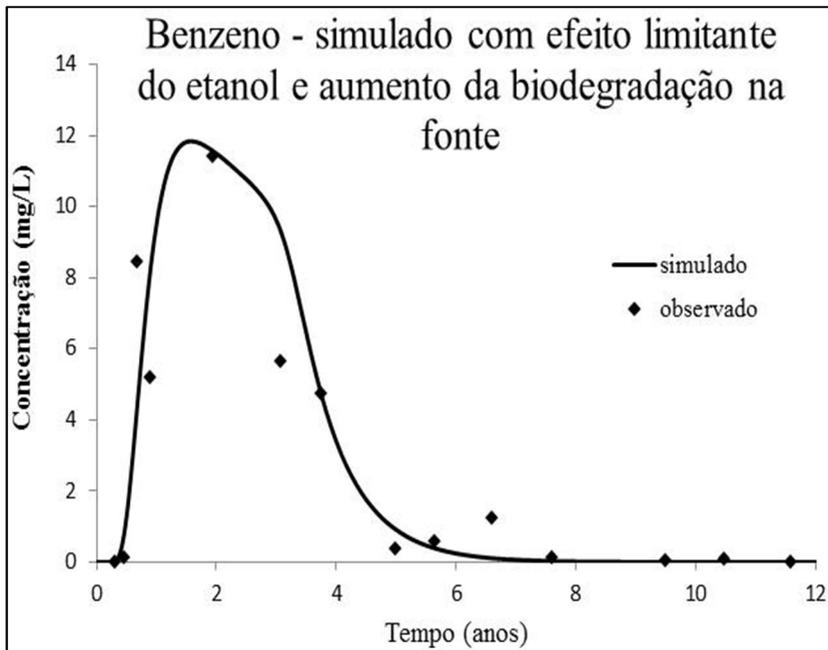


Figura 18: Simulação do benzeno com a concentração de etanol que limita a biodegradação do benzeno e aumento da taxa de biodegradação na fonte– P4.

4.3 INTERFERÊNCIA DO ETANOL NA DETERMINAÇÃO DA IDADE DA FONTE

O efeito do etanol sobre as concentrações dissolvidas de BTEX pode variar significativamente com a variação do volume de gasolina derramado e da velocidade do fluxo da água subterrânea. Simulações de um derramamento de 1.000 litros de gasolina brasileira foram realizadas para a mesma condição experimental anterior, $v_1 = 3$ m/ano, e para a velocidade da água subterrânea com uma ordem de grandeza maior, $v_2 = 30$ m/ano. Para cada velocidade, duas condições foram estabelecidas, uma considerando os efeitos do etanol e outra negligenciando-os. A velocidade do fluxo subterrâneo interfere no tempo da presença do etanol na região da fonte, e, conseqüentemente, no tempo de retardo da biodegradação dos BTEX. Para a simulação com velocidade de 3 m/ano, o etanol estaria presente próximo da fonte durante os 24 primeiros

meses do acidente e, na simulação de 30 m/ano, somente durante os quatro primeiros meses (Figura 19). A concentração aquosa do benzeno varia com a velocidade do fluxo subterrâneo e com a magnitude dos efeitos do etanol (Figura 20). As maiores concentrações observadas nas simulações em que o efeito do etanol foi considerado são resultantes, principalmente, da limitação de degradação do benzeno até o esgotamento do etanol. Com o aumento da velocidade da água subterrânea em uma ordem de grandeza ($v_1 = 3$ m/ano para $v_2 = 30$ m/ano), o decaimento da massa da fonte de benzeno ocorre principalmente por dissolução e transporte dos compostos e pelo fato de a biodegradação ter menor impacto na redução das concentrações de benzeno. Na determinação da idade da fonte em um caso jurídico, se fosse medido em campo uma concentração de benzeno de 2mg/L (Figura 21) e velocidade de fluxo de $v_2 = 30$ m/a, a idade da fonte sem o efeito do etanol (16,7 anos) seria de aproximadamente o dobro da idade estimada quando considerado o efeito do etanol (8,3 anos).

Assim, como a velocidade interfere na magnitude do efeito do etanol, outros fatores específicos de cada local irão interferir na lixiviação da fonte de contaminação e, conseqüentemente, na determinação da idade da fonte. Por este motivo, modelos que levem em consideração as características hidrogeológicas da área, as dimensões do derramamento e os efeitos que limitam e que aceleram a biodegradação do hidrocarbonetos de petróleo devido a presença do etanol são fundamentais para a modelagem do derramamento e para uma estimativa mais precisa da idade de fonte.

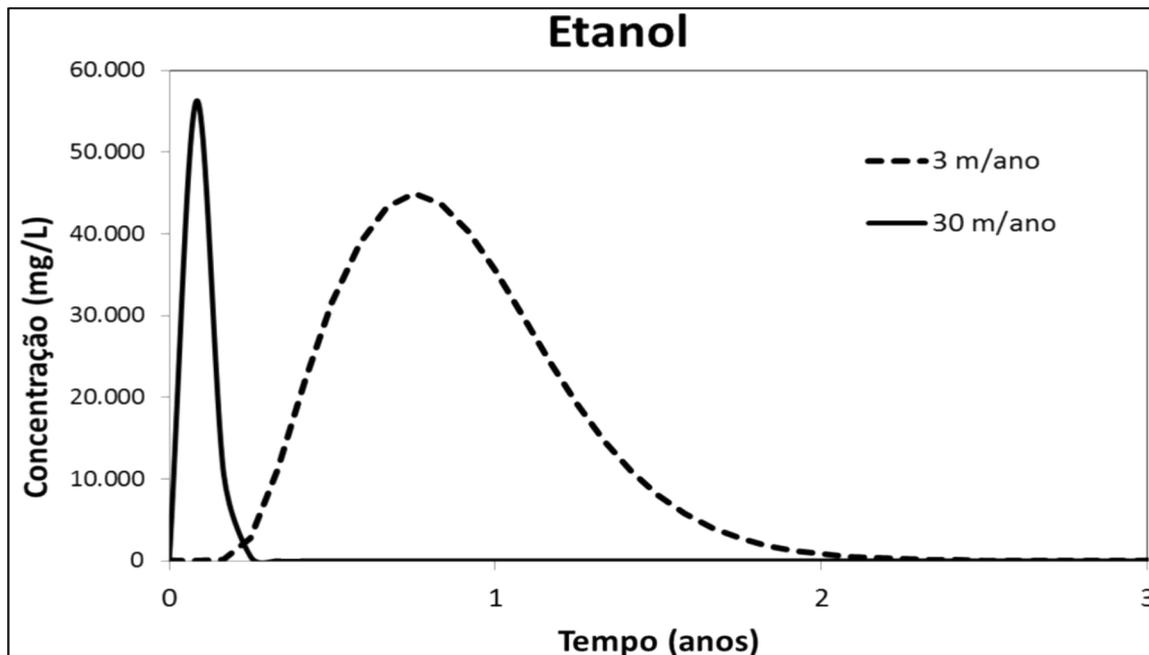


Figura 19: Simulação da concentração de etanol na região da fonte em um derramamento de 1000L de gasolina brasileira para velocidade de água subterrânea de 3 e 30 m/ano.

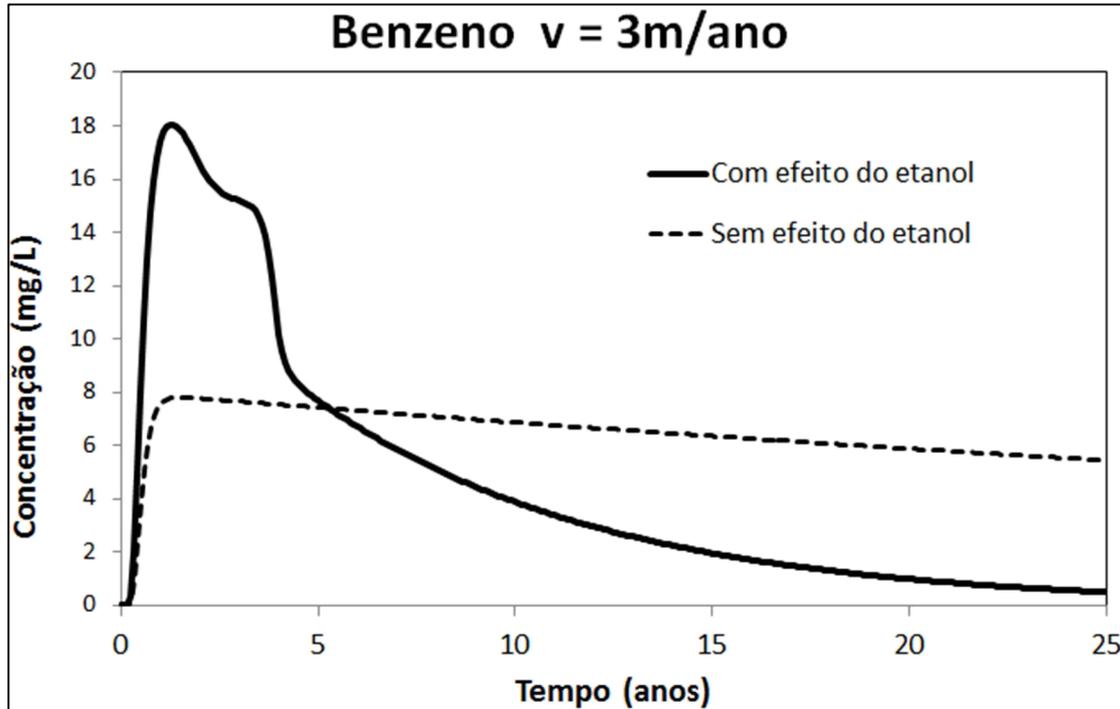


Figura 20: Simulação de derramamento de 1000L de gasolina: $v=3\text{m/ano}$ com e sem influência do etanol.

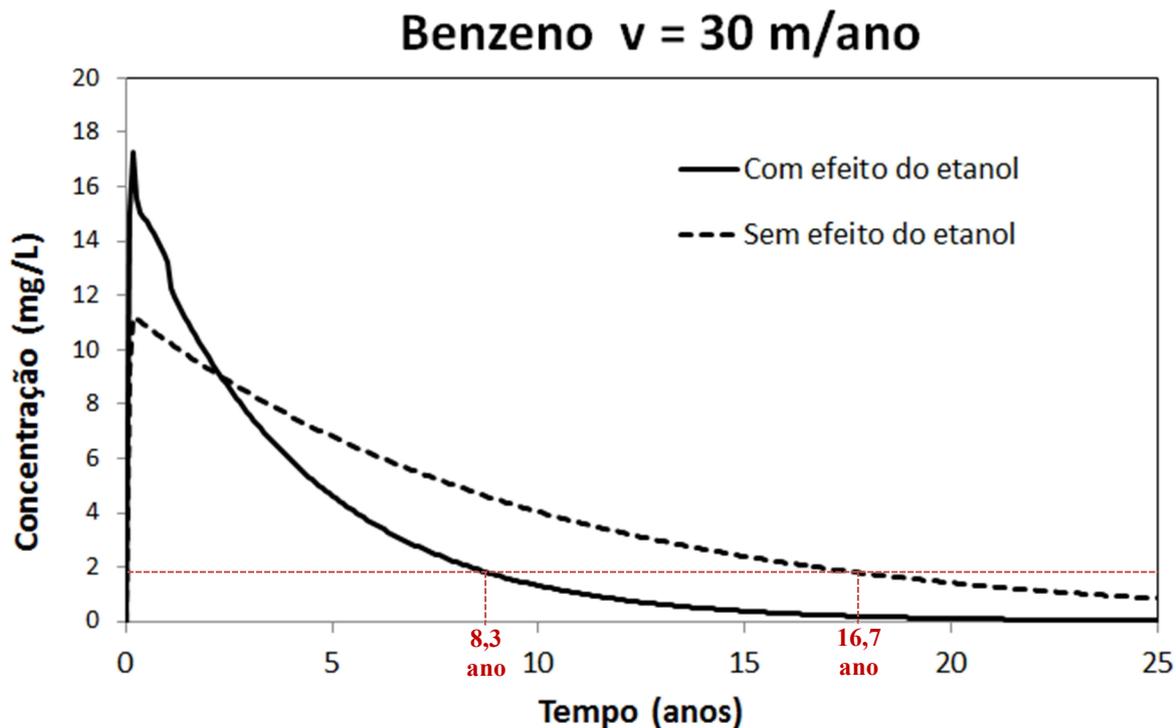


Figura 21: Simulação de derramamento de 1000L de gasolina: $v=30$ m/ano com e sem a influência do etanol.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi discutida a importância de considerar o etanol na determinação da idade da fonte de contaminação no contexto forense. Foram aplicados dois métodos de determinação da idade da fonte de contaminação de gasolina utilizando dados de campo de um experimento de liberação controlada de gasolina brasileira que foi monitorado por mais de 12 anos.

O método das razões de BTEX não foi adequado para determinar a idade do derramamento e apresentou erro de -53% a 1740% com relação ao tempo real do experimento. Outra limitação do método é o intervalo de tempo possível de determinar a idade do derramamento, pois quando a razão de BTEX for inferior a $R_b = 0,5$, o tempo de derramamento é grosseiramente definido com sendo de mais de dez anos. Dependendo do volume derramado, as fontes de contaminação podem existir por longo período de tempo e saber apenas que a idade do derramamento é superior a dez anos pode não ser uma informação relevante.

Com o modelo SCBR foi possível determinar a idade da fonte a partir da simulação das concentrações dissolvidas de benzeno. Para a estimativa da idade da fonte foram considerados na modelagem o efeito limitante da presença de etanol e, posteriormente ao seu desaparecimento, o efeito do aumento da cinética de biodegradação do benzeno resultante do aumento da biomassa. Esses efeitos, dependentes principalmente do volume derramado de combustível e da velocidade da água subterrânea, impactam de maneira distinta cada área contaminada e influenciam diretamente a estimativa da idade da fonte. A desconsideração das particularidades da presença do etanol na modelagem dos hidrocarbonetos de petróleo pode resultar em estimativas sub ou superestimadas do período provável do derramamento, dependendo do momento analisado. Em uma simulação para um derramamento de 1.000 litros de gasolina a desconsideração do efeito do etanol indicou que a idade da fonte foi duas vezes superior ao tempo estimado da simulação que considerava os efeitos do etanol.

Desta maneira, por considerar os efeitos do etanol no transporte e transformação dos BTEX, assim como as características específicas do local impactado, do combustível e do volume derramado, o modelo SCBR é uma ferramenta flexível de suporte à tomada de decisões e pode ser utilizado com cautela para estimar a idade da fonte de contaminação de gasolina com etanol em questões forenses.

6 RECOMENDAÇÕES

A partir das conclusões deste trabalho, recomenda-se a realização de estudos:

- Da cinética dos efeitos da biomassa na concentração dissolvida dos BTEX
- De como modelar os efeitos do etanol na biodegradação dos BTEX, seja:
 - Qual a região de influência do etanol
 - Em que momento estão os efeitos inibitórios e de aceleração da biodegradação dos BTEX
- Testar o SCBR com dados de outro lugar impactado por biocombustível

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFCEE - Air Force Center for Environmental Excellence. **Handbook for Remediation of Petroleum – Contaminated Sites (A Risk-Based Strategy)**. Technology Transfer Division, Brook AFB, Texas, 1998. 286p.

ANDERSON, W. C. **Innovative Site Remediation Technology**. Estados Unidos: Academia Americana de Engenheiros Ambientais, 1995, 288p.

ALVAREZ, P. J. J.; HEATHCOTE, R. C; POWERS, S. **Caution against interpreting gasoline release dates based on BTEX ratios in groundwater**. Ground Water Monitoring and Remediation. v18(4), p.69-76, 1998.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – 2012.

ASTM – American Society for Testing and Materials. D5981-96. **Standard Guide for Calibrating a Groundwater Flow Model Application**. West Conshohocken, PA, 2008.

ASTM – American Society for Testing and Materials. D5490-93. **Standard Guide for Comparing Groundwater Flow Model Simulations to Site-Specific Information**. West Conshohocken, PA, 2008.

ASTM – American Society for Testing and Materials. D 5745-95. **Developing and Implementing Short-Term Measures or Early Actions for Site Remediation**. West Conshohocken, PA, 1999.

ASTM – American Society for Testing and Materials. E1912-98, **Standard Guide for Accelerated Site Characterization for Confirmed or Suspected Petroleum Releases**. West Conshohocken, PA, 2004a.

ASTM – American Society for Testing and Materials. E 1943-98, **Remediation of Ground Water by Natural Attenuation at Petroleum Release Sites**. West Conshohocken, PA, 2004b.

BALOUET, J. C.; OUDJIK,G.; PETRISOR, I.; MORRISON, R. **Introduction to Environmental Forensics:** Chapter 15 - Emerging Forensic Techniques. Elsevier Science Publishing Co Inc, 2007, 747p.

BAVEYE, P., VANDEVIVERE, P., HOYLE, B. L., DELEO, P. C. AND DE LOZADA, D. S. **Environmental impact and mechanisms of the biological clogging of saturated soils and aquifer materials,** Critical Reviews. Environmental Science and Technology, 28(2), 123-191, 1998.

BEDIENT, P. B.; RIFAI, H. S., NEWELL, C. J. **Ground Water Contamination:** Transport and Remediation. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1999. 542p.

CÁPIRO, N. L.; DA SILVA, M. L. B.; STAFFORD, B. P.; RIXEY, W. G.; ALVAREZ, P. J. J. **Microbial community response to a release of neat ethanol onto residual hydrocarbons in a pilot-scale aquifer tank.** Environmental Microbiology. V.10(9), p.2236-2244, 2008.

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.

CHAPELLE, F. H.; BRADLEY, P.M.; LOVLEY, D.; VROBLESKY, D. **Measuring Rates of Biodegradation in a Contaminated Aquifer Using Field and Laboratory Methods.** Ground-water, v. 34, n. 4, p. 691-698, 1996.

COLONESE, B. L. **Aplicação do modelo SCBR no gerenciamento de áreas contaminadas - estudo de caso: terminal de petróleo de São Sebastião.** Florianópolis. 2010. 143p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental – Universidade Federal de Santa Catarina.

CORDAZZO, J. ; MALISKA JR, C. ; CORSEUIL, H. X. . **Numerical Simulation of Groundwater Contamination by Ethanol-Emended Gasoline.** Mecânica Computacional, v. XXIV, p. 225-245, 2005.

CORSEUIL, H. X.; HUNT, C. S.; DOS SANTOS, R. C. F.; ALVAREZ, P. J. J. **The influence of the gasoline oxygenate ethanol on aerobic and anaerobic BTX biodegradation.** Water Research. V.32(7), p.2065–2072, 1998.

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, 2004.

CORSEUIL, H. X.; SCHNEIDER, M. R.; ROSÁRIO, M.; MALISKA JR, M. **Solução Corretiva Baseada no Risco (SCBR): Modelo matemático de tomada de decisão para o gerenciamento ambiental de águas subterrâneas contaminadas.** In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 14, 2006, Curitiba. Anais do 14º Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. São Paulo: Associação Brasileira de Águas Subterrâneas, 2006.

CORSEUIL, H. X.; MONIER, A. L.; FERNANDES, M.; SCHNEIDER, M. R.; NUNES, C. C.; ROSARIO, M.; ALVAREZ, P. J. J. **BTEX Plume dynamics following an ethanol blend release: Geochemical footprint and thermodynamic constraints on natural attenuation.** Environmental Science & Technology. v.45, n8, p.3422-3429, 2011.

DPra. Disponível em <<http://www.dpra.com>>. Acesso em 26 de julho de 2013.

Exponent. Environmental Forensics notes. V11, 2011. www.exponent.com

FERRIS, K.; MACKAY, D.; DE SIEYES, N.; CHAKRABORTY, I.; EINARSON, M.; HRISTOVA, K.; SCOW, K. **Effect of Ethanol on Microbial Community Structure and Function During Natural Attenuation of Benzene, Toluene, and *o*-Xylene in a Sulfate-reducing Aquifer.** Environmental Science & Technology. v.42, p.2289-2294, 2008.

FERNANDES, M. **Atenuação natural da contaminação de aquífer submetido a derramamento de gasolina.** Florianópolis. 2002. 213p. Tese de doutorado em Química – Universidade Federal de Santa Catarina

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

FREITAS, J. G.; FLETCHER, B.; AVARENA, R.; BARKER, J. F. **Methane Production and Isotopic Fingerprinting in Ethanol Fuel Contaminated Sites**. Ground Water. V.48(6), p.844-857, 2010.

GALPERIN, Y.; KAPLAN, I. R. **Forensic Environmental Geochemistry in Dispute Resolution—Case History 1: Age-Dating a Gasoline Plume at a Service Station in Geneva, New York**. Environmental Forensics. v.8(4), p.339-349, 2007.

GAUTHIER, T. D. HAWLEY, M. E. **Introduction to Environmental Forensics: Chapter 5 - Statistical methods**. Elsevier Science Publishing Co Inc, 2007, 747p.

GOLDEMBERG, J. **Ethanol for a sustainable energy future**. Science 2007, 315 (5813), 808–810.

HUNTLEY, D. BECKETT, G. D. **Persistence of LNAPL sources: relationship between risk reduction and LNAPL recovery**. Journal of Contaminant Hydrology. v.59, p.3– 26, 2002.

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

KAPLAN, I. R.; GALPERIN, Y.; LU, S. T.; LEE, R. P. **Forensic Environmental Geochemistry: Differentiation of fuel-types, their sources and release time**. Organic Geochemistry. v.27(5/6), p.289-317, 1997.

KAPLAN, I. R.; GALPERIN, Y.; ALIMI, H.; LEE, R. P.; LU, S. T. **Patterns of Chemical Changes During Environmental Alteration of Hydrocarbon Fuels**. Ground Water Monitoring and Remediation. v16(4), p.113-124, 1996.

KAPLAN I. R. **Response to Commentaries on "Age Dating of Environmental Organic Residues"**. Environmental Forensics. V.4:3, p.157-158, 2003.

KAPLAN, I. R. **Age dating of environmental organic residues.** Environmental Forensics. V.4, p.95-141, 2003.

HARVEY, E. A. **Invited Commentary on Dr. Isaac Kaplan's Paper "Age Dating of Environmental Organic Residues"**. Environmental Forensics.v.4(2), p.143-144, 2003.

KATYAL, A.; MORRISON, R. D. **Introduction to Environmental Forensics:** Chapter 11 - Forensic applications of contaminant transport models in the subsurface. Elsevier Science Publishing Co Inc, 2007, 747p.

JONES ENVIRONMENTAL LABORATORY. Disponível em <<http://www.jones-forensics.com/technical-information/ageing-petrol-spills.aspx>>. Acesso em 26 de julho de 2013.

LOVANH, N.; HUNT, C. S.; ALVAREZ, P. J. J. **Effect of ethanol on BTEX biodegradation kinetics: aerobic continuous culture experiments.** Water Research v.36(15), p.3739-3746, 2002.

MAYER, A. S.; HASSANIZADEH, M. **Soil and Groundwater Contamination:** Nonaqueous Phase Liquids. Washington, American Geophysical Union, p.216, 2005.

MACKAY, D. M.; SIEYES, N. R.; EINARSON, M. D.; FERIS, K. P.; PAPPAS, A. A.; WOOD, I. A.; JACOBSON, L.; JUSTICE, L. G.; NOSKE, M. N.; SCOW, K. M; WILSON, J. T. **Impact of Ethanol on the Natural Attenuation of Benzene, Toluene, and *o*-Xylene in a Normally Sulfate-Reducing Aquifer.** Environmental Science & Technology. v.40, n19, p.6123-6130, 2006.

MORRISON, R. D. **Critical reviews of environmental forensic techniques:** Part II. Environmental Forensics. V.1(4), p.175–195, 2000.

MORRISON, R. D. **Reverse and confirmation groundwater models: Applications and challenges.** Environmental Claims Journal. v.12(1), p.103-117, 1999.

MURPHY, B. **Introduction to Environmental Forensics: Chapter 1 - Applications of Environmental Forensics.** Elsevier Science Publishing Co Inc, 2007a.

MURPHY, B. **Age-Dating Gasoline Spills When Information Is Limited.** Environmental Forensics. v8(3), p.199-204, 2007b.

NELSON, D. K.; LA PARA, T. M.; NOVAK, P. J. **Effects of Ethanol-Based Fuel Contamination: Microbial Community Changes, Production of Regulated Compounds, and Methane Generation.** Environmental Science & Technology. v.44(12), p.4525-4530, 2010.

NRC - National Research Council. Committee on Source Removal of Contaminants in the Subsurface. **Contaminants in the Subsurface: Source Zone Assessment and Remediation.** Washington, National Academies Press, 2004, 358p.

NUNES, C. C.; 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.

ODERMATT, J. R. **Natural chromatographic separation of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes (BTEX compounds) in a gasoline contaminated ground water aquifer.** Organic Geochemistry. V.21(10-11), p.1141-1150, 1994.

OWENS, E. H.; TAYLOR, E; PARKER-HALL, H. A. **Oil Spill Environmental Forensics: Chapter 2 - Spill Site Investigation in Environmental Forensic Investigations.** Elsevier Inc. 2007. 554p.

OUDIJK, G. **Fingerprinting and Age-Dating of Gasoline Releases - A case study.** Environmental Forensics. v.6, p.91-99, 2005.

PETRISOR, I. G. **Use of Oxygenates to Date a Gasoline Release.** Environmental Forensics. v.7(2), p.103-104, 2006.

POWERS, S. E; RICE, D.; DOOHER, B.; ALVAREZ, P. J. J. **Will Ethanol Blended Gasoline Affect Groundwater Quality?** Environmental Science and Technology. v.35(1), p.24A-30A, 2001.

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

STOUT, S. A., DOUGLAS, G. S., UHLER, A. D. **Environmental forensics: Automotive gasoline**. In Contaminant specific guide. Elsevier Inc. 2006, 465-531 p

STOUT, S. A.; WANG, Z. **Oil spill Environmental Forensics: Chapter 1 - Chemical fingerprinting of spilled or discharged petroleum – methods and factors affecting petroleum fingerprints in the environment.**, Elsevier Inc. 2007. 554p

USEPA – United States Environmental Protection Agency. EPA/540/R-95/128. **Soil Screening Guidance: Technical Background Document**. Washington, DC. 1996.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Technical Support Times: Focus on: Contaminant Fingerprinting for Hazardous Waste Sites**. Fall 2005, Issue #3, 2005.

WIEDEMEIER, T. H.; RIFAI, H. S.; NEWELL, C. J.; WILSON, J. T. **Natural attenuation of fuels and chlorinated solvents in the subsurface**. New York, John Wiley & Sons, Inc, 1999. 617 p.

WANG, Z.; YANG, C.; FINGAS, M.; HOLLEBONE, B.; YIM, U. H.; OH, J. R. **Oil Spill Environmental Forensics: Chapter 3 - Petroleum Biomarker Fingerprinting for Oil Spill Characterization and Source Identification**. Elsevier Inc. 2007. 554p

WANG, Z. **Chemical Fingerprinting of Spilled or Discharged Petroleum – Methods and Factors Affecting Petroleum Fingerprints in the Environment**. The IV Workshop of the Cooperative Network on Recovery of Contaminated Areas by Petroleum Activities – RECUPETRO. Salvador, Brazil, August 6-8, 2008.

APÊNDICE A – Calibração do modelo SCBR com as concentrações medidas de benzeno no nível 2m do poço de monitoramento PM4 da área experimental da atenuação natural monitorada (ANM)

Tempo (anos)	Benzeno (ug/L)		Resíduo	Resíduo ²	Módulo do Residual
	Simulado	Observado			
0.0	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0
0.1	0.0	0.0	0.00	0.0	0.0
0.3	3.2	4.6	-1.4	1.9	1.4
0.5	1253.3	105.4	1147.9	1317675.3	1147.9
0.7	4140.6	8443.0	-4302.4	18510829.7	4302.4
0.9	8461.1	5185.0	3276.1	10732954.0	3276.1
1.9	11601.1	11411.0	190.1	36148.6	190.1
3.1	9275.1	5644.4	3630.7	13182072.7	3630.7
3.8	4730.7	4722.1	8.6	74.2	8.6
5.0	913.2	382.4	530.8	281769.6	530.8
5.7	380.5	568.0	-187.5	35153.0	187.5
6.6	114.1	1226.0	-1111.7	1236236.1	1111.9
7.6	30.7	126.0	-95.3	9083.2	95.3
8.5	9.2	0.0	9.2	84.8	9.2
9.5	2.5	35.0	-32.5	1054.4	32.5
10.5	0.7	80.6	-80.0	6394.8	80.0
11.6	0.0	4.6	-4.5	20.4	4.5
12.7	0.0	98.5	-98.5	9696.6	98.5

nº de pontos	18
Máximo	11411.0
Mínimo	0.0
Amplitude	11411.0
Média Residual	160.0
Desvio Padrão	1625.1
Méd. Res. Absoluta	817.1
Soma dos ² dos Res.	45359249.4
S/A (%)	14.2

APÊNDICE B – Artigo enviado à Revista Águas Subterrâneas

INVESTIGAÇÕES FORENSES E A ESTIMATIVA DA IDADE DA FONTE EM ÁREAS CONTAMINADAS POR GASOLINA COM ETANOL

Camila C. Muller^a, Mario do Rosario^b, Henry X. Corseuil^a

^a Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil.

^b CENPES – Centro de Pesquisas da Petrobras, Gerência de Biotecnologia e Tratamentos Ambientais Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ

RESUMO

A crescente utilização global de biocombustíveis causa um aumento do risco de acidentes ambientais com estes compostos, como por exemplo, o etanol. As aplicações forenses para o caso de misturas contendo gasolina e etanol ainda não estão bem estabelecidas e a não inclusão do etanol na modelagem dos BTEX pode acarretar em estimativa equivocada de idade de fonte de contaminação. A calibração do modelo matemático SCBR com dados de campo de um derramamento controlado de gasolina comercial brasileira mostra que a concentração aquosa do benzeno ao longo do tempo é distinta em função da consideração dos efeitos do etanol no processo de biodegradação do composto aromático. Esses efeitos, dependentes principalmente do volume derramado de combustível e da velocidade da água subterrânea, impactam de maneira distinta cada área contaminada e influenciam diretamente a estimativa da idade da fonte. Por considerar os efeitos do etanol no transporte e transformação dos BTEX, bem como as características específicas do local impactado, do combustível e do volume derramado, o modelo SCBR pode ser utilizado em abordagens litigiosas como uma ferramenta para estimar adequadamente a idade da fonte em questões forenses.

Palavras-chave: investigações ambientais forenses, contaminação de água subterrânea, determinação da idade da fonte, gasolina com etanol, modelagem.

ABSTRACT

Environmental forensic investigations are commonly conducted to determine criminal and civil activities associated with the impact of anthropogenic pollution on human health and/or on the environment. The increasing use of biofuels causes an overall increase on the risk of serious accidents with these compounds, for example, ethanol. The forensic applications for the case of mixtures containing gasoline and ethanol are not well established and the non-inclusion of ethanol effects on the BTEX modeling can lead to erroneous estimates of the contamination source age. The calibration of the mathematical SCBR model with field data from a controlled release of Brazilian commercial gasoline shows that the aqueous concentration of benzene over time is different whether the ethanol effects are considered or not on the biodegradation process of the aromatic compound. These effects, which depend mainly on the volume of gasoline spilled and groundwater velocity, impact differently each contaminated area and influence directly the prediction of the source age. By considering the effects of ethanol on transport and fate of BTEX as well as the specific characteristics of the contaminated site, and the amount of fuel spilled, the SCBR model can be used in litigious disputes as a tool to accurately estimate the age of the source in forensic evidence.

Keywords: Environmental Forensic Investigations, Groundwater Contamination, Source Age, Gasoline with Ethanol, Modeling.

INTRODUÇÃO

Investigações ambientais forenses são comumente realizadas para determinar as responsabilidades penais e civis associadas ao impacto da contaminação antrópica sobre a saúde humana ou sobre o meio ambiente. Por sua ampla utilização, a determinação da responsabilidade sobre a contaminação por derivados da gasolina é um objetivo comum da Perícia Ambiental. Técnicas para determinação do período em que ocorreu o derramamento de um determinado poluente na subsuperfície são necessárias a fim de alocar custos e indenizações relativos à área contaminada. Nos casos em que há falta de evidências conclusivas para identificar o momento ou a origem de um derramamento, a revisão judicial dos dados ambientais pode fornecer esta informação importante. O reembolso por uma companhia de seguros pode depender do momento da contaminação e se um contrato válido cobriu ou não o acidente. A necessidade das partes

potencialmente responsáveis, organismos fiscalizadores e operadoras de seguros para determinar a responsabilidade da liberação dos produtos químicos e, conseqüentemente, a remediação da área impactada, resultou no aumento de abordagens analíticas e interpretativas a fim de identificar as fontes de contaminação e o momento da liberação de combustível (KAPLAN et al., 1997).

A crescente utilização global de biocombustíveis pode aumentar significativamente o risco de acidentes ambientais com estes compostos, como por exemplo, o etanol. Alguns pesquisadores indicam que as aplicações forenses para o caso de misturas contendo etanol ainda não estão bem estabelecidas e seus efeitos poderiam ser negligenciados na investigação em estudos litigiosos, com este biocombustível, uma vez que a sua taxa de transferência da gasolina para a água subterrânea e a sua biodegradação são muito rápidas (STOUT et al., 2006). No entanto, em estudos de campo, Corseuil et al. (2011) observaram que a preferencial biodegradação do etanol inicialmente limita a biodegradação dos hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX), mas, posteriormente, pelo incremento da biomassa resultante da biodegradação do etanol, acelera a degradação dos compostos BTEX. Estes fenômenos podem ter grande influência na estimativa da idade de um derramamento.

Existem diversas técnicas forenses para determinar a idade da fonte de derramamentos de gasolina, como impressões digitais dos hidrocarbonetos de petróleo e análises histórica dos aditivos utilizados no combustível (OUDIJK, 2005). Cada método tem sua limitação, sendo recomendável, em casos forenses, a aplicação de diferentes procedimentos para a determinação da idade de um derramamento. Comumente os únicos dados disponíveis de forma consistente de uma área contaminada sob investigação são os dos compostos BTEX e dos hidrocarbonetos totais de petróleo (MURPHY, 2007). Por este motivo modelos de transporte e transformação de contaminantes podem ser ferramentas importantes para fins de determinação da idade da fonte e para alocação de custos indenizatórios (MORRISON, 2000). Dentre os modelos matemáticos de fluxo, transporte e transformação de contaminantes em águas subterrâneas, o modelo SCBR (Solução Corretiva Baseada no Risco) desenvolvido pela Universidade Federal de Santa Catarina, em parceria com a Petrobras, (CORDAZZO et al, 2005; CORSEUIL et al, 2006, COLONESSE, 2010) vem sendo utilizado como uma ferramenta para o gerenciamento ambiental dentro das unidades da empresa.

O objetivo deste trabalho é avaliar a potencialidade do software SCBR como ferramenta de estimativa da idade da fonte de derramamento de gasolina com etanol. Dados de um experimento de campo de liberação controlada de gasolina brasileira monitorados durante mais de 12 anos são usados para calibrar o modelo e discutir a importância dos principais mecanismos que influenciam o processo de intemperização de fontes contendo misturas de gasolina com etanol.

METODOLOGIA

Descrição da Área Experimental

A área experimental onde foi realizado o experimento de liberação controlada de gasolina com etanol está localizada no sul da cidade de Florianópolis (SC), na Fazenda Experimental da Ressacada (Latitude: 27°30'S, Longitude: 48°30'O). O clima da região é mesotérmico úmido, com precipitação média de 1600 mm por ano e temperatura média da água subterrânea de 22 °C. A geologia regional é caracterizada por areia fina cinza de granulometria uniforme com menos de 5% de silte e argila. A direção do fluxo subterrâneo varia localmente até 40°, com uma velocidade média de 3,1 m por ano e o nível do lençol freático oscila entre 0,8 a 1,8 m. Em dezembro de 1998, foi realizada a liberação controlada de 100 litros de gasolina brasileira (contendo 24% de etanol e 0,534% de benzeno v/v) em uma área escavada de 2,0 x 1,0 m até o afloramento do lençol freático (CORSEUIL et al., 2011). O monitoramento da área experimental foi realizado a partir de poços subterrâneos multiníveis (detalhes do experimento estão em Corseuil et al, 2011). Para calibrar o modelo SCBR foram utilizados dados das concentrações da fase dissolvida de etanol e benzeno do nível 2,0m do poço de monitoramento PM4 (Figura 22 A e B).

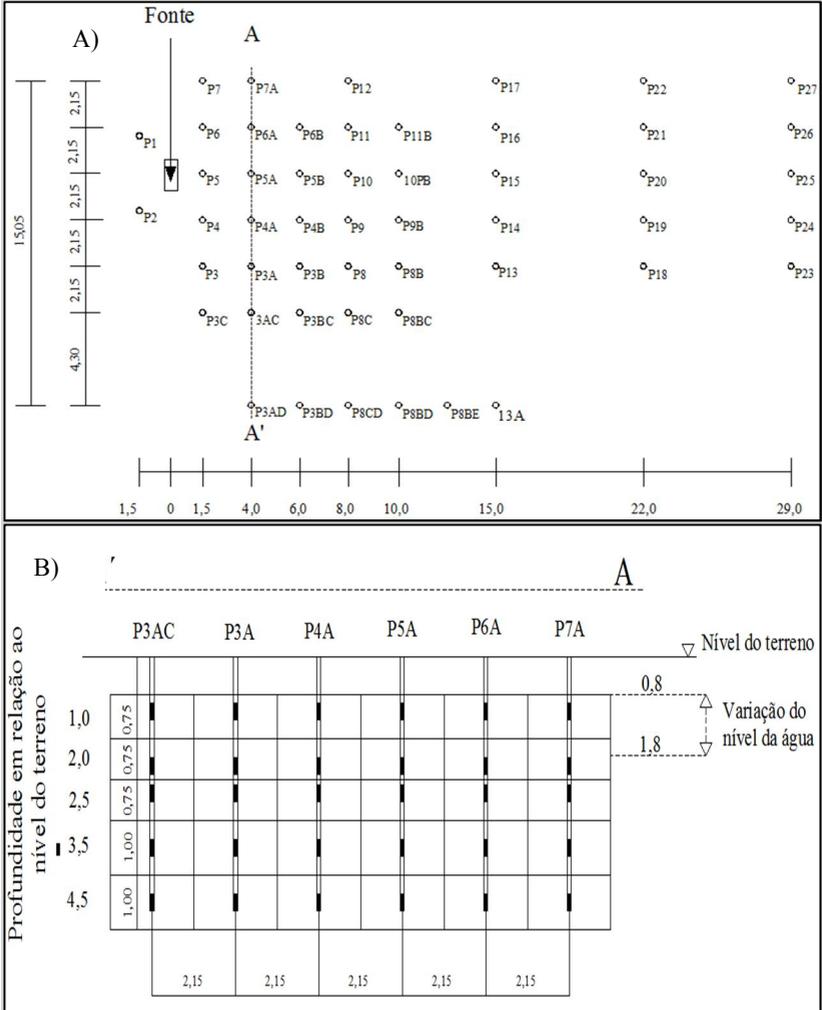


Figura 22: Área experimental da Ressacada – Poços de Monitoramento (A) vista em planta e (B) corte transversal de A' a A. Todas as distâncias estão em metros.

Determinação da área da fonte

A determinação da área da fonte, onde há produto em fase livre e residual, é parte fundamental da caracterização do local de estudo, pois a longevidade de um composto na fonte, para determinada região e combustível, pode ser influenciada pela geometria da fonte (ITRC, 2009) e pelo fluxo da água subterrânea que dissolve esses compostos presentes na fase pura do produto. Fazendo uso da lei de Raoult e da equação da cossolvença é possível estimar as concentrações de benzeno nas águas subterrâneas que estejam em equilíbrio com a gasolina (MACKAY et al., 1991).

Para determinar as dimensões verticais da fonte, onde o fluxo de água subterrânea passa perpendicularmente, foram utilizadas as concentrações medidas do benzeno na primeira linha de poços (Figura 1A), na coleta em que essas concentrações foram máximas (11,4 mg/L). A região vertical da fonte foi estimada a partir das concentrações medidas de benzeno na primeira linha de poços, 1,9 anos após o derramamento. Os dados foram interpolados com o método da mínima curvatura, pelo fato de este ter apresentado o menor erro quadrático médio dentre os métodos determinísticos de interpolação (NUNES et al., 2007; CORSEUIL, et al., 2011) (Figura 23). O comprimento da fonte no sentido do fluxo foi estimado em 2 metros.

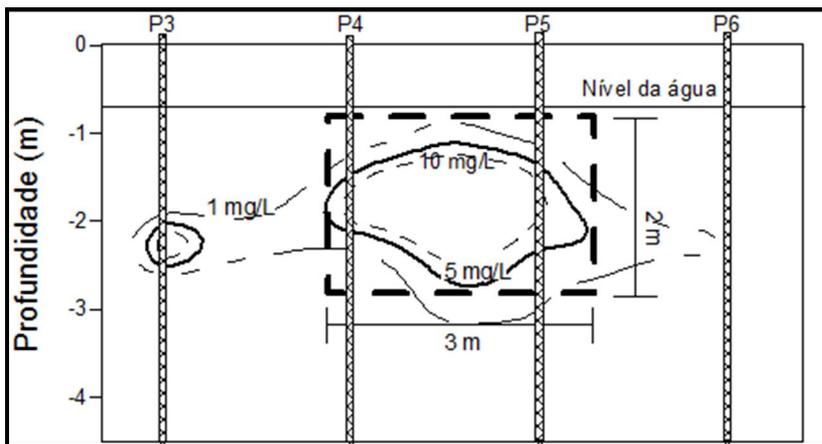


Figura 23: Determinação da zona da fonte (zona de maiores concentrações de benzeno em $t=1,9$ anos). Corte vertical da primeira linha de poços a partir da fonte de contaminação. A região de maior concentração de benzeno representa a área vertical da fonte de contaminação, constituída por fase livre e fase residual.

Formulação matemática do modelo SCBR

O modelo numérico Solução Corretiva Baseada no Risco (SCBR), desenvolvido pela Universidade Federal de Santa Catarina e Petrobras, é uma ferramenta para gerenciamento de áreas impactadas. O SCBR é um modelo bidimensional, numérico, que simula cenários de contaminação de aquíferos não confinados (CORSEUIL et al., 2006). O modelo de fluxo bidimensional de água subterrânea para aquíferos não confinados, implementado no SCBR, é baseado na equação de Boussinesq (FETTER, 1994).

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(K_x h \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y h \frac{\partial h}{\partial y} \right) + (|q_z|_0 + I) + F = S_y \frac{\partial h}{\partial t} \quad \text{Equação 15}$$

onde: K_x e K_y são componentes principais do tensor condutividade hidráulica, ao longo dos eixos das coordenadas x e y , respectivamente [L/T]; $[q_z]_0$ é a velocidade específica da água subterrânea, na direção de z , que atravessa a base do aquífero, representando a drenança (ganho ou perda) de água através da interface com a camada confinante inferior [L/T]; I é termo de infiltração de água (recarga) através da superfície superior da zona saturada do meio, representando o volume de água introduzido no aquífero, por unidade de tempo [L/T]; S_y é o coeficiente de armazenamento do meio não-saturado, [adimensional] e F representa o termo fonte ou sumidouro de água, ou seja, o volume de água introduzido (ou retirado) por unidade de área do meio e por unidade de tempo [L³/L³.T].

No SCBR os mecanismos de transporte e transformação dos contaminantes são simulados com base na seguinte equação:

$$\frac{\partial(\rho C)}{\partial t} = \frac{1}{R} \left[\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial(\rho C v_i)}{\partial x_i} \right] - \lambda \rho C + \frac{W \rho C}{n \Delta x \Delta y \Delta z} \quad \text{Equação 16}$$

onde ρ a densidade do aquífero [M/L³], C é a concentração do contaminante [M/L³], t tempo [T], R é o coeficiente de retardo [-], ij D é o tensor dispersão hidrodinâmica [L²/T], C é a concentração [M/L³], λ é o coeficiente de biodegradação [1/T], V é a velocidade da água subterrânea [L/T], W é o fluxo volumétrico [L³/T], n é a porosidade efetiva, x, y, z são os eixos coordenados.

O aumento das concentrações de hidrocarbonetos de petróleo em água devido ao efeito da cossolvência é representado por uma

relação log-linear (Corseuil et al., 2004), onde C_{iC} é a solubilidade do soluto em água com efeito da co-solvência, C_{iR} é a solubilidade do soluto em água pura, f é a fração volumétrica do cossolvente na fase aquosa e K_{ow} é o coeficiente de partição octanol-água (Equação 3).

$$\log C_{iC} = \log C_{iR} + f \cdot (0,76 \cdot \log K_{ow} - 0,83) \quad \text{Equação 17}$$

A degradação preferencial do etanol em relação aos BTEX é simulada atribuindo-se valor nulo ao coeficiente de biodegradação dos hidrocarbonetos do petróleo enquanto a concentração limitadora prescrita for menor que a concentração simulada de etanol. A influência do etanol na biodegradação dos compostos BTEX e, conseqüentemente, a sua interferência sobre a idade da fonte de contaminação foram avaliadas pela comparação entre os resultados do experimento de campo (com etanol) e a simulação de um derramamento com e sem a presença de etanol. Os dados de campo e as propriedades dos compostos simulados são apresentados na Tabela 5.

A análise quantitativa da calibração foi realizada tendo como base as normas ASTM D5981 de 2008 e ASTM D5490 de 2008. O modelo estará calibrado quando o quociente entre o desvio padrão residual e a amplitude não ultrapassar 15% (Anderson & Wossner, 1992).

Tabela 5: dados de entrada do modelo

Parâmetro	Valor
<i>Solo</i>	
Densidade do aquífero	1.700 kg/m ³
Dispersão hidrodinâmica longitudinal	0,12m
Condutividade hidráulica	1,1*10 ⁻⁴ cm/s
Porosidade efetiva	0,2
Carbono orgânico	0,06%
<i>Benzeno</i>	
Coefficiente de retardo	1,14
Coefficiente de biodegradação	0,81 ano ⁻¹
Massa específica	0,8765 g/cm ³
Peso molecular	78,11 g/mol
Solubilidade em água	1.790 mg/L
Log Kow	2,13
Koc	61,7 L/kg
Constante da Lei de Henry	0,23
Coefficiente Difusão na água	1,0x10 ⁻⁵ cm ² /s
Coefficiente Difusão no ar	0,09 cm ² /s
Coefficiente Saturação de vapor	413.000 mg/m ³
Pressão de vapor	96,7mmHg
<i>Etanol</i>	
Coefficiente de retardo	1,0
Coefficiente de biodegradação	1,04 ano ⁻¹
Massa específica	0,789 g/cm ³
Peso molecular	46,1 g/mol
Solubilidade em água	789.000.000 mg/L
Log Kow	-0,31
Koc	1,0 L/kg
Coef. Ef. Lei de Henry	0,000204
Coef. Difusão na água	1,3x10 ⁻⁵ cm ² /s
Coef. Difusão no ar	0,102 cm ² /s
Coef. Saturação de vapor	150.000 mg/m ³
Pressão de vapor	59,3mmHg
<i>Gasolina brasileira</i>	
Massa específica	
Peso molecular	
<i>Influência do etanol</i>	
Concentração limitante	0,01 mg/L de etanol
Coefficiente de biodegradação na fonte	15,0 ano ⁻¹

Intemperização da massa da fonte no modelo SCBR

A região da fonte é considerada como sendo de geometria de um prisma retangular (Figura 3). A taxa em que os contaminantes deixam o prisma é calculada em função dos processos de transporte e transformação dos contaminantes, a taxa de volatilização é negligenciada (Equação 2) e o fluxo de água subterrânea é considerado constante.

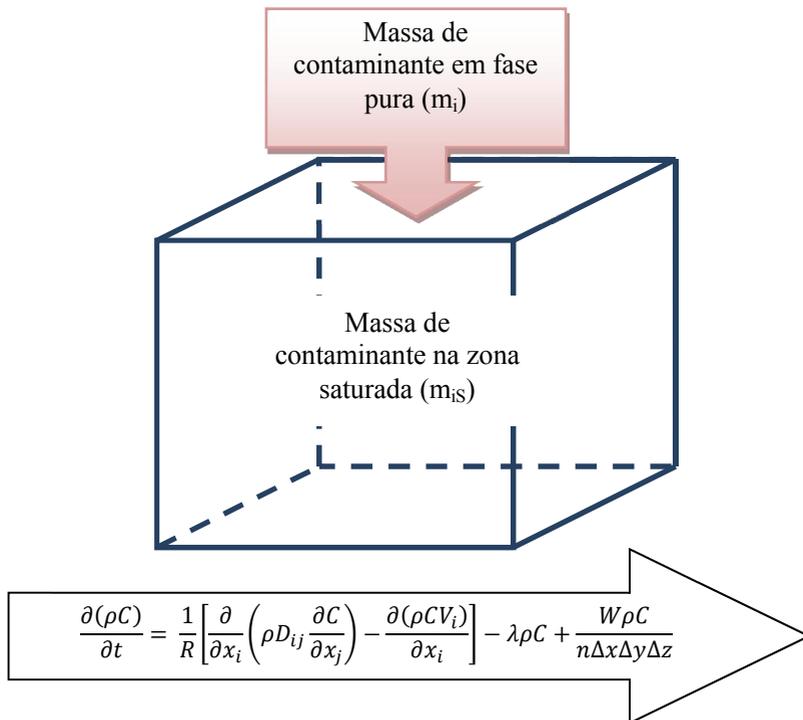


Figura 24: modelo de transferência de massa da fonte, fase pura, para fase dissolvida.

A massa da fase pura (m_i) que é transferida para a massa do volume da fonte na zona saturada (m_{iS}) é calculada pela equação da cossolvência (Equação 3). A atualização da massa do contaminante na fase pura (nova m_i) é calculada como:

$$\text{nova } m_i = m_{iS} - m_i$$

Equação 18

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Influência do etanol na degradação de compostos aromáticos e sua influência na estimativa da idade da fonte

Em casos de derramamentos de gasolina com etanol, o etanol pode influenciar negativamente na degradação dos compostos aromáticos dissolvidos em água e conseqüentemente na estimativa da idade da fonte. O etanol é preferencialmente biodegradado podendo resultar em inibição da atenuação natural dos compostos aromáticos em água subterrânea impactada por biocombustíveis (CORSEUIL et al., 1998; POWERS et al., 2001). Os resultados do experimento da Ressacada demonstraram que a redução da concentração dissolvida dos BTEX ocorreu somente 2 anos após a liberação controlada do combustível, período em que foi observado o esgotamento do etanol na região da fonte de contaminação para um poço localizado aproximadamente 3,0 metros da fonte de contaminação (Figura 25). Estes resultados indicam que a degradação dos compostos BTEX está condicionada ao tempo de permanência do etanol na área com presença de fase residual e/ou fase livre do produto. Na modelagem da intemperização da fonte de contaminação o efeito negativo do etanol é representado por sua preferencial degradação e conseqüente limitação da degradação dos compostos aromáticos. Durante o período em que o etanol estiver presente na região da fonte, a diminuição da fração não aquosa de BTEX dependerá principalmente do processo de dissolução. A não inclusão deste mecanismo de degradação preferencial na modelagem poderá implicar em uma estimativa subestimada da idade do derramamento.

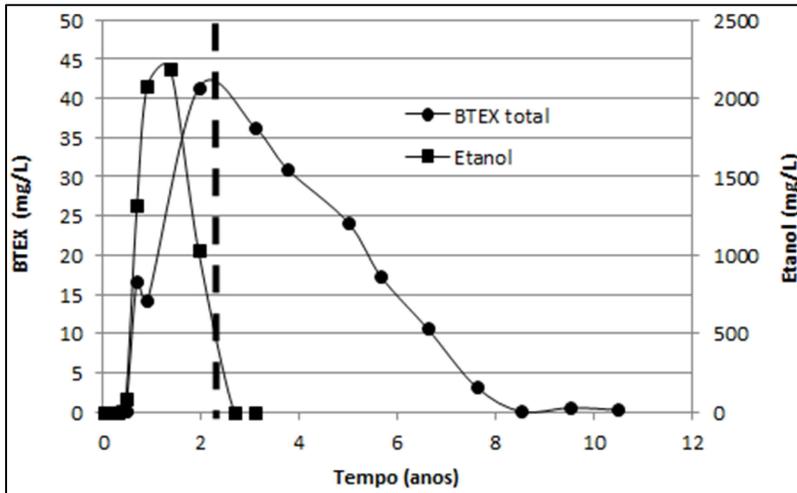


Figura 4: Concentração dissolvida de BTEX total e etanol no poço P4 - - . A redução da concentração dos BTEX ocorreu somente após o esgotamento do etanol.

Após a migração e/ou atenuação do etanol na região onde foi realizada a liberação controlada do combustível, o incremento de biomassa responsável pela degradação inicial do etanol poderá resultar em um aumento na taxa de degradação dos BTEX e, conseqüentemente, na diminuição do tempo de intemperização da fonte. O processo de biodegradação anaeróbica do etanol resulta na produção dos metabólitos acetato e metano. No experimento da Ressacada, o decaimento da concentração de etanol na região da fonte foi acompanhado da produção de acetato e metano, o que demonstra a ocorrência de processos anaeróbios (metanogênicos) de biodegradação que, possivelmente, foram decorrentes da estimulação da biomassa pela presença do etanol (Figura 26). Após o desaparecimento do etanol, os BTEX passaram a ser degradados e, a fonte de contaminação foi esgotada depois de transcorridos 6 anos (Figura 4). Assim, posteriormente ao efeito inibitório do etanol sobre os compostos aromáticos, pode ocorrer a aceleração da cinética de degradação dos BTEX, em virtude da estimulação da biomassa. Se este efeito inibitório não for considerado na modelagem, o tempo estimado para a completa remoção da fonte estará sendo superestimado, dependendo do momento analisado. Os efeitos que interferem no processo de intemperização da fonte durante a presença do etanol e após o seu esgotamento, demonstram as

difficultades em utilizar modelos simplificados para estimativa do tempo do derramamento. Desta forma, a consideração do etanol na modelagem de derramamentos de gasolina poderá fornecer uma estimativa mais precisa da idade da fonte de contaminação.

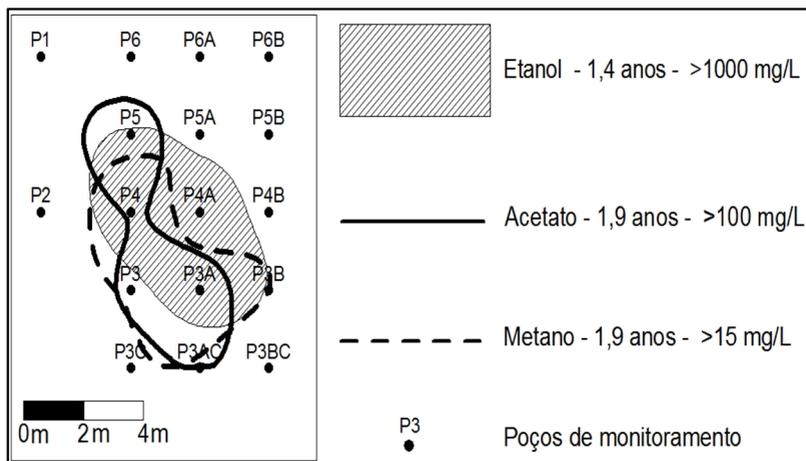
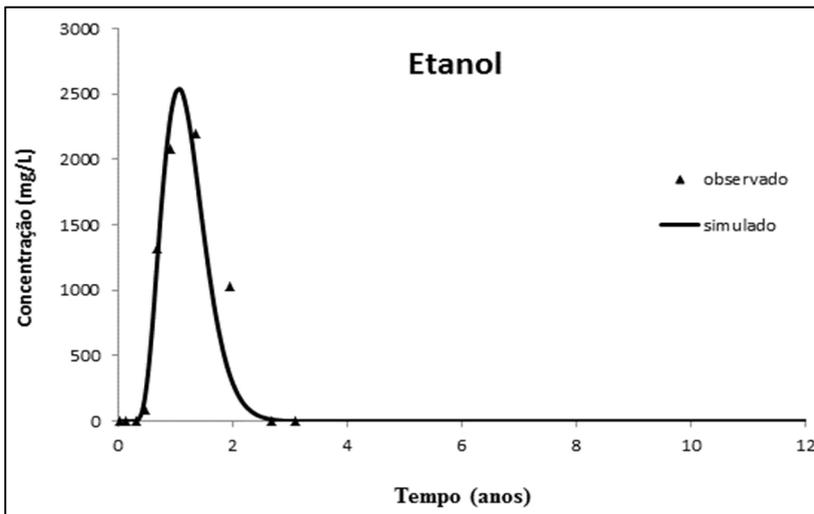


Figura 26: Pico de etanol no P4 ocorreu em 1,4 anos e elevadas concentrações de metano e acetato foram detectadas no período em que a concentração de etanol passou a reduzir.

Os resultados do experimento de campo com liberação controlada de gasolina brasileira demonstraram a importância da consideração dos efeitos do etanol na modelagem dos hidrocarbonetos de petróleo. Tanto a limitação inicial na atenuação destes pela presença do etanol, como o posterior aumento da biodegradação dos BTEX em virtude da estimulação da biomassa, são efeitos implementados no software SCBR. A calibração do modelo SCBR foi realizada para os compostos etanol e benzeno com os dados da área experimental apresentados anteriormente. Para o efeito limitante do etanol sobre a biodegradação dos BTEX, o coeficiente de limitação (da degradação do benzeno) igual a 0,01 mg/L de etanol foi utilizado. Desta forma, durante os primeiros 3,6 anos a presença do etanol na região da fonte limitou a biodegradação dos BTEX e, durante este período, a diminuição da massa dos compostos aromáticos dependeu basicamente dos processos de dissolução e transporte na água subterrânea. Posteriormente, o aumento da biomassa resultante da biodegradação do etanol foi simulado, considerando-se um coeficiente de biodegradação de benzeno

na fonte de 15 ano^{-1} (Tabela 1). A calibração do benzeno apresentou valor de quociente entre o desvio padrão residual e a amplitude igual a 14,71 configurando o modelo como calibrado. Os resultados da calibração do modelo são apresentados na Figura 27. A concentração dissolvida de benzeno na região da fonte indica que em oito anos a massa de deste composto presente na fase pura da gasolina foi completamente intemperizada. Assim, a partir de uma concentração dissolvida de benzeno na região da fonte é possível estimar com este modelo a idade da fonte, ou seja, o período aproximado de quando aconteceu o derramamento.



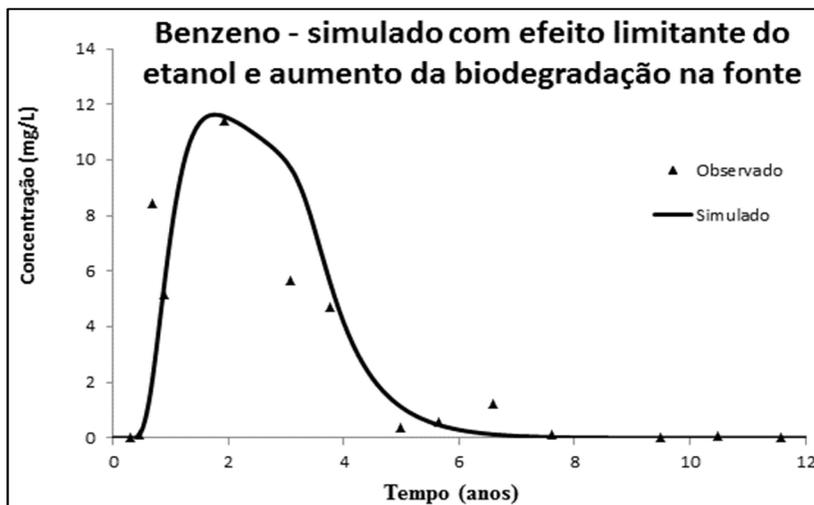


Figura 27: Calibração do etanol e benzeno em derramamento de 100L de gasolina brasileira.

O efeito do etanol sobre as concentrações dissolvidas de BTEX pode variar significativamente com a variação do volume de gasolina derramado e da velocidade do fluxo da água subterrânea. Simulações de um derramamento de 1.000 litros de gasolina brasileira foram realizadas para a mesma condição experimental anterior, $v_1 = 3$ m/ano, e para velocidade da água subterrânea com uma ordem de grandeza maior, $v_2 = 30$ m/ano. Para cada velocidade, duas condições foram estabelecidas, uma considerando os efeitos do etanol e outra negligenciando-os. A velocidade do fluxo subterrâneo interfere no tempo da presença do etanol na região da fonte e, conseqüentemente, no tempo de retardo da biodegradação dos BTEX. Para a simulação com velocidade de 3 m/ano, o etanol estaria presente próximo da fonte durante os 24 primeiros meses do acidente e, na simulação de 30 m/ano, somente durante os 4 primeiros meses (Figura 28). A concentração aquosa do benzeno varia com a velocidade do fluxo subterrâneo e com a magnitude dos efeitos do etanol (Figura 29). As maiores concentrações observadas nas simulações em que o efeito do etanol foi considerado, são resultantes, principalmente, da limitação de degradação do benzeno até o esgotamento do etanol. Com o aumento da velocidade da água subterrânea em uma ordem de grandeza ($v_1 = 3$ m/ano para $v_2 = 30$ m/ano), o decaimento da massa da fonte de benzeno ocorre principalmente por dissolução e transporte dos compostos e a

biodegradação tem menor impacto na redução das concentrações de benzeno. Na determinação da idade da fonte em um caso jurídico, se fosse medido em campo uma concentração de benzeno de 2mg/L (Figura 29) e velocidade de fluxo de $v_2=30\text{m/a}$, a idade da fonte sem o efeito do etanol (16,7 anos) seria de aproximadamente o dobro da idade estimada quando considerado o efeito do etanol (8,3 anos). Assim, como a velocidade interfere na magnitude do efeito do etanol, outros fatores específicos de cada local irão interferir na lixiviação da fonte de contaminação e, conseqüentemente, na determinação da idade da fonte. Por este motivo, modelos que levem em conta as características hidrogeológicas da área, dimensões do derramamento e os efeitos negativos e positivos do etanol são fundamentais para a adequada modelagem do derramamento e para uma estimativa mais precisa da idade de fonte.

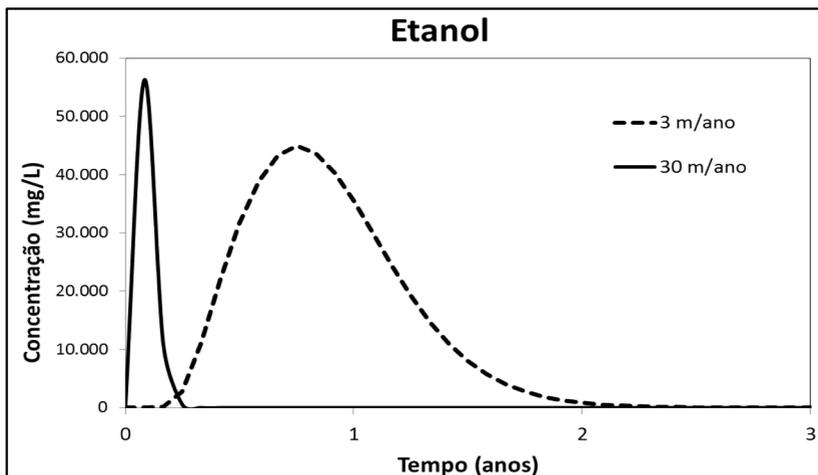


Figura 28: Simulação da concentração de etanol na região da fonte em um derramamento de 1.000L de gasolina brasileira para velocidade de água subterrânea de 3 e 30 m/ano.

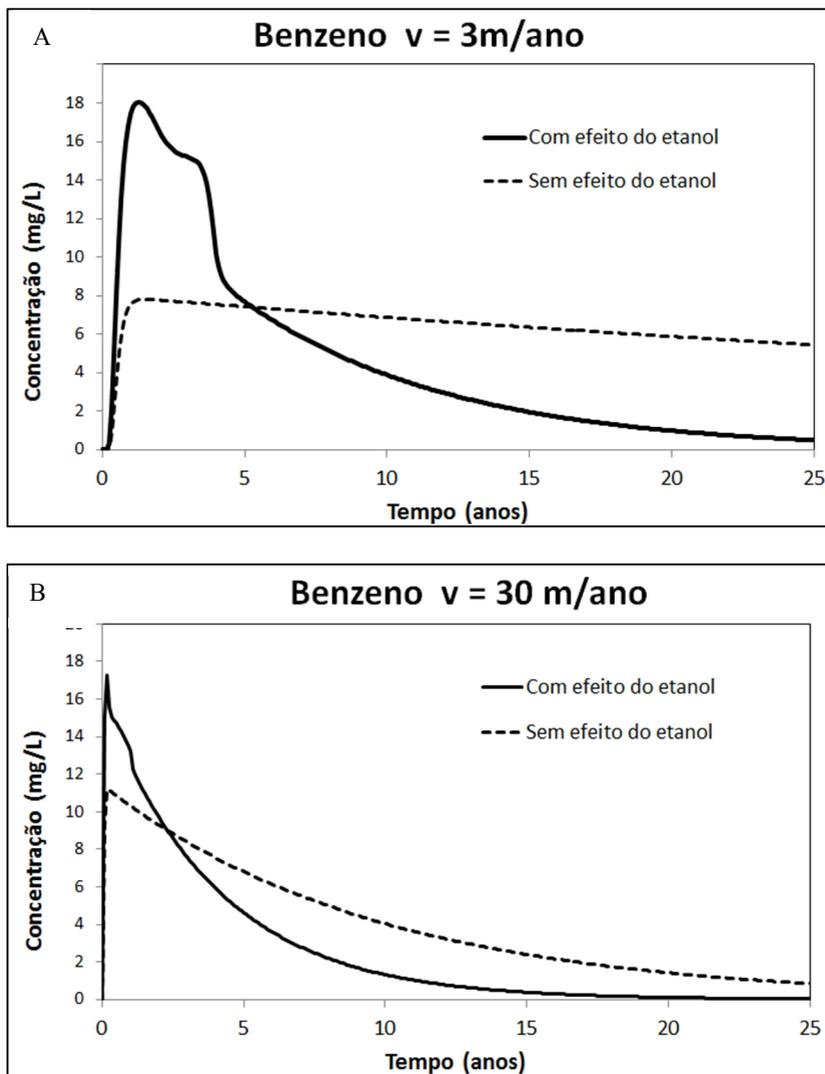


Figura 29: simulação de derramamento de 1.000L de gasolina para os casos: a) $v = 3\text{m/ano}$ com e sem influência do etanol; b) $v = 30\text{m/ano}$, sem a influência do etanol.

CONCLUSÃO

Neste trabalho foi discutida a importância de considerar o etanol na modelagem de derramamentos de gasolina brasileira em contexto forense. Com o modelo SCBR foi possível determinar a idade da fonte a partir da simulação das concentrações dissolvidas de benzeno. Para a estimativa da idade da fonte foram considerados na modelagem o efeito limitante da presença de etanol e, posteriormente ao seu desaparecimento, o efeito do aumento da cinética de biodegradação do benzeno resultante do aumento da biomassa. Esses efeitos, dependentes principalmente do volume derramado de combustível e da velocidade da água subterrânea, impactam de maneira distinta cada área contaminada e influenciam diretamente a estimativa da idade da fonte. A desconsideração das particularidades da presença do etanol na modelagem dos hidrocarbonetos de petróleo pode resultar em estimativas sub ou superestimadas do período provável do derramamento, dependendo do momento analisado. Em uma simulação para um derramamento de 1.000 litros de gasolina a desconsideração do efeito do etanol indicou que a idade da fonte foi duas vezes superior ao tempo estimado da simulação que considerava os efeitos do etanol. Assim, por considerar os efeitos do etanol no transporte e transformação dos BTEX, bem como as características específicas do local impactado, do combustível e do volume derramado, o modelo SCBR pode ser utilizado em abordagens litigiosas como uma ferramenta para estimar adequadamente a idade da fonte em questões forenses.

AGRADECIMENTOS

Esta pesquisa foi financiada pela Petróleo Brasileiro S/A - PETROBRAS. Os autores também agradecem estudantes, técnicos e pesquisadores que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento e acompanhamento dos experimentos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. D 5981-1996. **Standard Guide for Calibrating a Groundwater Flow Model Application**. West Conshohocken, PA. 2008

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. D5490-93. **Standard Guide for Comparing Groundwater Flow**

Model Simulations to Site-Specific Information. West Conshohocken, PA. 2008

ANDERSON, M.P. and WOESSNER, W.W. **Applied Groundwater Modeling: Simulation of Flow and Advective Transport.** Academic Press, Inc., New York, 381 pp. 1992

COLONESE, B. L. **Aplicação do modelo SCBR no gerenciamento de áreas contaminadas - estudo de caso: terminal de petróleo de São Sebastião.** Florianópolis. 2010. 143p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental – Universidade Federal de Santa Catarina.

CORDAZZO, J. ; MALISKA JR, C. ; CORSEUIL, H. X. . **Numerical Simulation of Groundwater Contamination by Ethanol-Emended Gasoline.** Mecânica Computacional, v. XXIV, p. 225-245, 2005.

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, 2004.

CORSEUIL, H. X.; SCHNEIDER, M. R.; ROSÁRIO, M.; MALISKA JR, M. Solução Corretiva Baseada no Risco (SCBR): Modelo matemático de tomada de **decisão para o gerenciamento ambiental de águas subterrâneas contaminadas.** In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 14, 2006, Curitiba. Anais do 14º Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. São Paulo: Associação Brasileira de Águas Subterrâneas, 2006.

CORSEUIL, H. X.; MONIER, A. L.; FERNANDES, M.; SCHNEIDER, M. R.; NUNES, C. C.; ROSARIO, M.; ALVAREZ, P. J. J. **BTEX Plume dynamics following an ethanol blend release: Geochemical footprint and thermodynamic constraints on natural attenuation.** Environmental Science & Technology. v.45, n8, p.3422-3429, 2011.

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

KAPLAN, I. R.; GALPERIN, Y.; LU, S. T.; LEE, R. P. **Forensic Environmental Geochemistry: Differentiation of fuel-types, their**

sources and release time. Organic Geochemistry. v.27(5/6), p.289-317, 1997.

MORRISON, R. D. Reverse and confirmation groundwater models: Applications and challenges. Environmental Claims Journal. v.12(I), p.103-117, 1999.

MURPHY, B. **Age-Dating Gasoline Spills When Information Is Limited.** Environmental Forensics. v8(3), p.199-204, 2007.

NUNES, C. C.; 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.

OUDIJK, G. **Fingerprinting and Age-Dating of Gasoline Releases - A case study.** Environmental Forensics. v.6, p.91-99, 2005.

POWERS, S. E; RICE, D.; DOOHER, B.; ALVAREZ, P. J. J. **Will Ethanol Blended Gasoline Affect Groundwater Quality?** Environmental Science and Technology. v.35(1), p.24A-30A, 2001

STOUT, S. A., DOUGLAS, G. S.; UHLER, A. D. **Environmental forensics: Automotive gasoline.** In Contaminant specific guide. Elsevier Inc. 2006, 465-531 p

APÊNDICE C – Prêmio recebido na 3ª Conferência da Rede Internacional de Ciência Ambiental Forense

Este trabalho foi apresentado na 3ª Conferência da Rede Internacional de Ciência Ambiental Forense realizada em junho de 2013 na Universidade do Estado da Pensilvânia (Penn State), USA, e recebeu o prêmio de terceiro melhor trabalho de estudante.



*The Royal Society of Chemistry
International Network of Environmental
Forensics*

*The International Network of Environmental Forensics of
the Royal Society of Chemistry*

congratulates

Camila Müller

on being awarded the

3rd Place Student Award

Sponsored by Penn State

At the Penn State Conference 2013

*Dr Robert Parker CSci CChem FRSC
Chief Executive, RSC
July 2013*

ANEXO A – Valores das concentrações de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos no nível 2m do poço de monitoramento PM4 da área experimental da atenuação natural monitorada (ANM)

Tempo (anos)	Benzeno (ug/L)	Tolueno (ug/L)	Etilbenzeno (µg/L)	Xilenos (ug/L)
0,0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
0,1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
0,3	4,60	10,00	2,70	10,10
0,5	105,40	118,40	N.D.	10,30
0,7	8443,00	3925,00	2700,00	1595,00
0,9	5185,00	5976,00	538,00	2529,00
1,4	2293,00	2839,00	374,00	871,00
1,9	11411,00	21706,00	1579,00	6629,00
2,7	555,20	959,88	139,70	634,00
3,1	5644,35	18557,91	2366,38	9737,53
3,8	4722,07	14306,76	1742,96	7080,29
5,0	382,36	9325,80	3139,30	11301,90
5,7	568,00	9459,00	1284,00	5938,00
6,6	1226,00	5040,00	786,00	3614,00
7,6	126,00	206,00	481,00	2382,00
8,5	N.D.	N.D.	N.D.	27,00
9,5	34,95	90,00	22,29	370,10
10,5	80,64	39,42	12,44	122,20
11,6	4,55	N.D.	N.D.	60,34
12,7	98,47	272,42	73,86	402,86

Nota: N.D. = não detectado (abaixo do limite de detecção do cromatógrafo);
N.A. = não analisado.

ANEXO B – Valores das concentrações de acetato, etanol e metano o e de etanol no nível 2m do poço de monitoramento PM4 da área experimental da atenuação natural monitorada (ANM).

Tempo (anos)	Acetato (mg/L)	Etanol (mg/L)	Metano (mg/L)
0,0	N.A.	N.A.	N.A.
0,1	N.A.	N.D.	N.A.
0,3	N.A.	N.D.	N.A.
0,5	N.A.	83,10	N.A.
0,7	N.A.	1321,10	11,14
0,9	N.A.	2078,00	N.D.
1,4	N.A.	2193,20	0,40
1,9	102,05	1027,88	26,23
2,7	113,14	N.D.	114,22
3,1	55,35	N.D.	23,47
3,8	40,67	329,57	73,08
5,0	4,30	N.D.	N.D.
5,7	7,48	N.A.	59,94
6,6	4,29	N.D.	21,19
7,6	0,11	N.D.	0,19
8,5	N.D.	N.D.	0,07
9,5	5,08	N.D.	0,14
10,5	N.D.	N.D.	0,05
11,6	0,73	N.D.	N.D.
12,7	N.D.	N.D.	0,19

Nota: N.D. = não detectado (abaixo do limite de detecção do cromatógrafo);
N.A. = não analisado.

ANEXO C – Valores das concentrações de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos no nível 2m do poço de monitoramento PM3A da área experimental da atenuação natural monitorada (ANM)

Tempo (anos)	Benzeno (ug/L)	Tolueno (ug/L)	Etilbenzeno (ug/L)	Xilenos (ug/L)
0.0	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.1	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.3	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.5	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
0.9	79.00	61.00	2.00	6.20
1.4	1521.00	1416.00	233.00	399.00
1.9	6481.00	12140.00	1184.00	4654.00
2.7	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
3.1	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
3.8	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
5.0	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
5.7	388.00	3873.00	1400.00	6402.00
6.6	190.00	823.00	561.00	2573.00
7.6	43.00	147.00	114.00	428.00
8.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
9.5	1.49	2.69	1.73	3.20
10.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
11.6				
12.7	1.12	N.D.	N.D.	N.D.

Nota: N.D. = não detectado (abaixo do limite de detecção do cromatógrafo);
N.A. = não analisado.

ANEXO D – Valores das concentrações de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos no nível 2m do poço de monitoramento PM4A da área experimental da atenuação natural monitorada (ANM)

Tempo (anos)	Benzeno (ug/L)	Tolueno (ug/L)	Etilbenzeno (ug/L)	Xilenos (ug/L)
0.0	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.1	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.3	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.5	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
0.7	13.50	14.20	N.D.	N.D.
0.9	491.00	874.00	73.00	311.00
1.4	1903.00	1956.00	300.00	544.00
1.9	5892.00	15386.00	1705.00	6584.00
2.7	7831.63	26694.39	3323.03	12954.00
3.1	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
3.8	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
5.0	444.46	2010.86	909.29	2958.09
5.7	451.00	2180.00	1111.00	4941.00
6.6	93.00	367.00	449.00	1858.00
7.6	10.00	37.00	78.00	247.00
8.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
9.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
10.5	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
11.6	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
12.7	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.

Nota: N.D. = não detectado (abaixo do limite de detecção do cromatógrafo);
N.A. = não analisado.

ANEXO E – Valores das concentrações de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos no nível 2m do poço de monitoramento PM5 da área experimental da atenuação natural monitorada (ANM)

Tempo (anos)	Benzeno (ug/L)	Tolueno (ug/L)	Etilbenzeno (ug/L)	Xilenos (ug/L)
0.0	N.D.	2.50	N.D.	N.D.
0.1	69.80	122.00	N.D.	38.00
0.3	62.00	153.00	10.00	55.00
0.5	46.10	49.70	N.D.	N.D.
0.7	725.00	551.00	46.00	142.00
0.9	7253.00	8743.00	716.00	3352.00
1.4	2012.00	2521.00	1031.00	617.00
1.9	9982.00	23633.00	2304.00	7475.00
2.7	1152.30	3621.12	818.88	3174.00
3.1	4002.42	18052.56	2775.76	11489.52
3.8	616.51	10635.29	2326.63	9407.12
5.0	870.15	5464.76	2826.08	9771.70
5.7	623.00	2574.00	1925.00	7851.00
6.6	174.00	496.00	806.00	3387.00
7.6	51.00	225.00	1035.00	4918.00
8.5	N.D.	N.D.	306.00	1516.00
9.5	17.98	3.70	56.10	241.50
10.5	N.D.	7.40	11.85	33.46
11.6				
12.7	2.92	3.79	3.45	3.54

Nota: N.D. = não detectado (abaixo do limite de detecção do cromatógrafo);
N.A. = não analisado.