



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

FORENSIC INVESTIGATIONS AND SOURCE AGE ESTIMATION IN AREAS CONTAMINATED BY GASOLINE WITH ETHANOL

Camila C. Muller¹, Mario do Rosario², Henry X. Corseuil¹

Artigo recebido em: 16/09/2013 e aceito para publicação em: 11/11/2013.

Abstract: Environmental forensic investigations are commonly conducted to determine criminal and civil responsibilities 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 modeling of fuel constituting compounds benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes, known as BTEX, can lead to erroneous source age estimation. The calibration of the mathematical model SCBR (Risk Based Corrective Solution) 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 biodegradation process of the aromatic compound. These effects, depend mainly on the volume spilled and groundwater velocity, impact differently each contaminated area and influence directly the source age estimation. By considering the effects of ethanol on BTEX transport and fate as well as the specific characteristics of the contaminated site, and the amount of fuel spilled, the SCBR model can be used in litigious dispute as a tool to estimate the source age in forensic issues.

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

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 compostos constituintes dos combustíveis benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, conhecidos como BTEX, pode acarretar em estimativa equivocada de idade de fonte de contaminação. A calibração do modelo matemático SCBR (Solução Corretiva Baseada no Risco) 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. Estes 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 a idade da fonte em questões forenses.

Palavras-chave: Investigações forenses. Água subterrânea. Idade da fonte. Gasolina. Etanol. Modelagem.

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.

¹ Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil (bilamuller@gmail.com; henry.corseuil@ufsc.br).

² CENPES – Centro de Pesquisas da Petrobras, Gerência de Biotecnologia e Tratamentos Ambientais Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ (mariosos@petrobras.com.br).

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, GALPERIN & LEE, 1997).

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 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, DOUGLAS & UHLER, 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 quando a concentração dissolvida dos BTEX for utilizada como evidência para esta finalidade.

Existem diversas técnicas forenses para determinar a idade da fonte de derramamentos de gasolina, como impressões digitais dos hidrocarbonetos de petróleo e análises históricas 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 uma área contaminada que está 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, 1999). 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, MALISKA & CORSEUIL, 2005; CORSEUIL et al., 2006, COLONESE, 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 foram 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 m x 1,0 m até o afloramento do lençol freático. 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 2,0 m do poço de monitoramento PM4 (Figura 1 A e B).

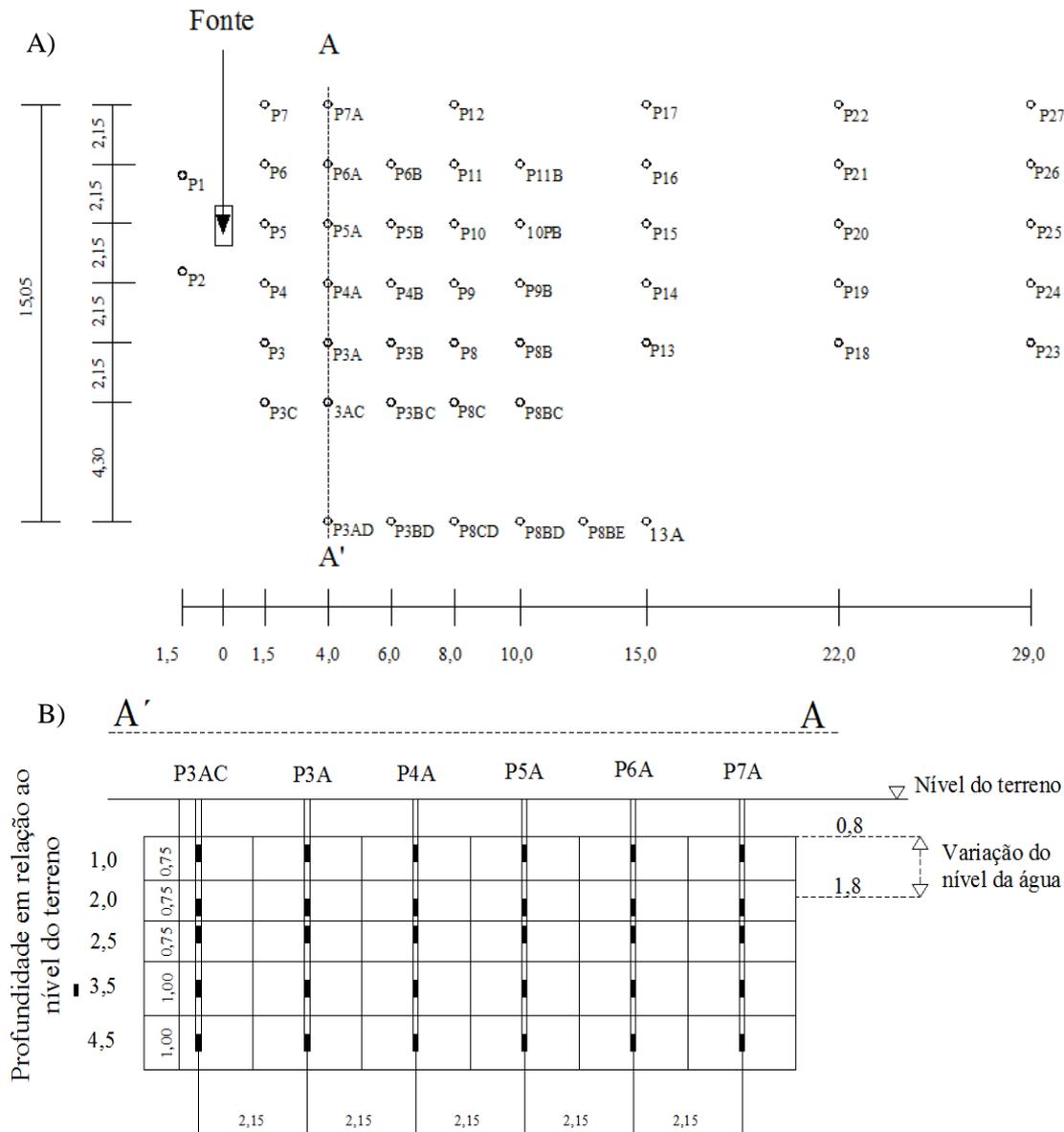


Figura 1 - Área experimental da Ressacada – Poços de Monitoramento (A) vista em planta e (B) corte transversal de A´ a A. Todas as distâncias estão em metros

Figure 1 - Ressacada Experimental Area - Monitoring Wells (A) plan view and (B) cross section from A´ to A. All distances are given in meters

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 (em que a concentração de um composto orgânico na fase aquosa em equilíbrio com uma mistura orgânica ideal é proporcional à fração molar deste constituinte na fase orgânica) e da equação da cossolvência (incremento da solubilidade do composto devido à

presença do etanol na água) 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 1 ano e 11 meses após o derramamento. Os dados foram interpolados com o método da mínima curvatura (CARVALHO & ASSAD, 2002), pelo fato de este ter apresentado o menor erro quadrático médio dentre os métodos determinísticos de interpolação (re-

gressão polinomial, inverso da distância ponderada e mínima curvatura) (NUNES et al., 2007; CORSEUIL, et al., 2011) (Figura 2). O compri-

mento da fonte no sentido do fluxo foi estimado em 2 metros.

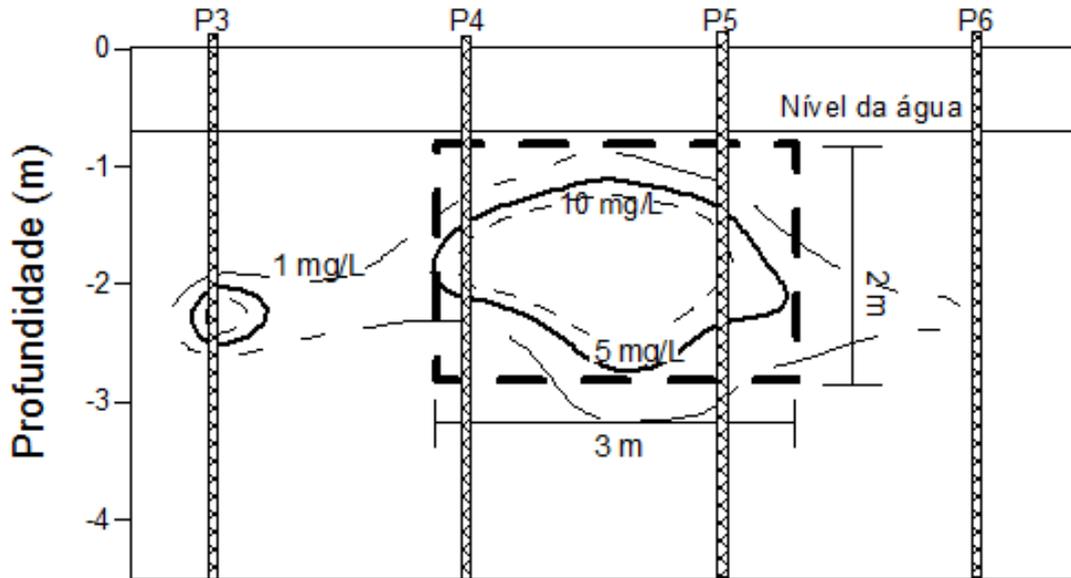


Figura 2 - Determinação da zona da fonte (zona de maiores concentrações de benzeno em t=1 ano e 11 meses). Corte vertical da primeira linha de poços a partir da fonte de contaminação. A região de maior concentração de benzeno representa a área vertical da fonte de contaminação, constituída por fase livre e fase residual

Figure 2 - Source zone definition (higher concentration of benzene at t = 1 year and 11 months). Vertical section of the first row of wells. The region with the highest concentration of benzene is defined as the source vertical area, consisting by free and residual phases

Formulação matemática do modelo SCBR

O modelo numérico Solução Corretiva Baseada no Risco (SCBR), desenvolvido pela Universidade Federal de Santa Catarina e Petróbras, é uma ferramenta para gerenciamento de áreas impactadas. O SCBR é um modelo bidimensional, numérico, que simula cenários de conta-

minação 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), apresentada na Equação 1.

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(K_x h \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y h \frac{\partial h}{\partial y} \right) + (|q_z|_0 + I) + F = S_y \frac{\partial h}{\partial t} \quad (\text{Equação 1})$$

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, [-] 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 Equação 2.

$$\frac{\partial(\rho C)}{\partial t} = \frac{1}{R} \left[\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\rho D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial(\rho C v_i)}{\partial x_i} \right] - \lambda \rho C + \frac{W \rho C}{n \Delta x \Delta y \Delta z} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde: ρ é a densidade do aquífero [M/L³], C é a concentração do contaminante [M/L³], t é o tempo [T], R é o coeficiente de retardo [-], 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 [L³/L³], x, y, z são os eixos coordenados.

O aumento das concentrações de hidrocarbonetos de petróleo em água devido ao efeito cossolvência é representado por uma relação log-linear (CORSEUIL, KAIPPER & FERNANDES, 2004), conforme apresentado da Equação 3.

$$\log C_{iC} = \log C_{iR} + f \cdot (0,76 \cdot \log K_{ow} - 0,83) \quad (\text{Equação 3})$$

Onde: C_{iC} é a concentração do soluto em água com efeito da cossolvência (mg/L); C_{iR} é a concentração do soluto em água pela Lei de Raoult (mg/L); f é a fração volumétrica do cossolvente na fase aquosa (%) e K_{ow} é o coeficiente de partição octanol-água (mol.L⁻¹ octanol/mol L⁻¹ água).

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, consequentemente, 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 1.

Tabela 1 - Dados de entrada do modelo

(continua)

Table 1 - Model input data

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	20%
Carbono orgânico	0,06%
<i>Benzeno</i>	
Coeficiente de retardo	1,14
Coeficiente 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
Coeficiente Difusão na água	1,0x10 ⁻⁵ cm ² /s
Coeficiente Difusão no ar	0,09 cm ² /s
Coeficiente Saturação de vapor	413.000 mg/m ³
Pressão de vapor	96,7mmHg
<i>Etanol</i>	
Coeficiente de retardo	1,0
Coeficiente 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

Tabela 1 - Dados de entrada do modelo		(conclusão)
Table 1 - Model input data		
Parâmetro		Valor
Coef. Ef. Lei de Henry		0,000204
Coef. Difusão na água		$1,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$
Coef. Difusão no ar		$0,102 \text{ cm}^2/\text{s}$
Coef. Saturação de vapor		$150.000 \text{ mg}/\text{m}^3$
Pressão de vapor		$59,3 \text{ mmHg}$
	<i>Gasolina brasileira</i>	
Massa específica		$0,750 \text{ g}/\text{cm}^3$
Peso molecular		$100,0 \text{ g}/\text{mol}$
	<i>Influência do etanol</i>	
Concentração limitante		$0,01 \text{ mg}/\text{L}$ de etanol
Coeficiente de biodegradação na fonte		$15,0 \text{ ano}^{-1}$

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

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.

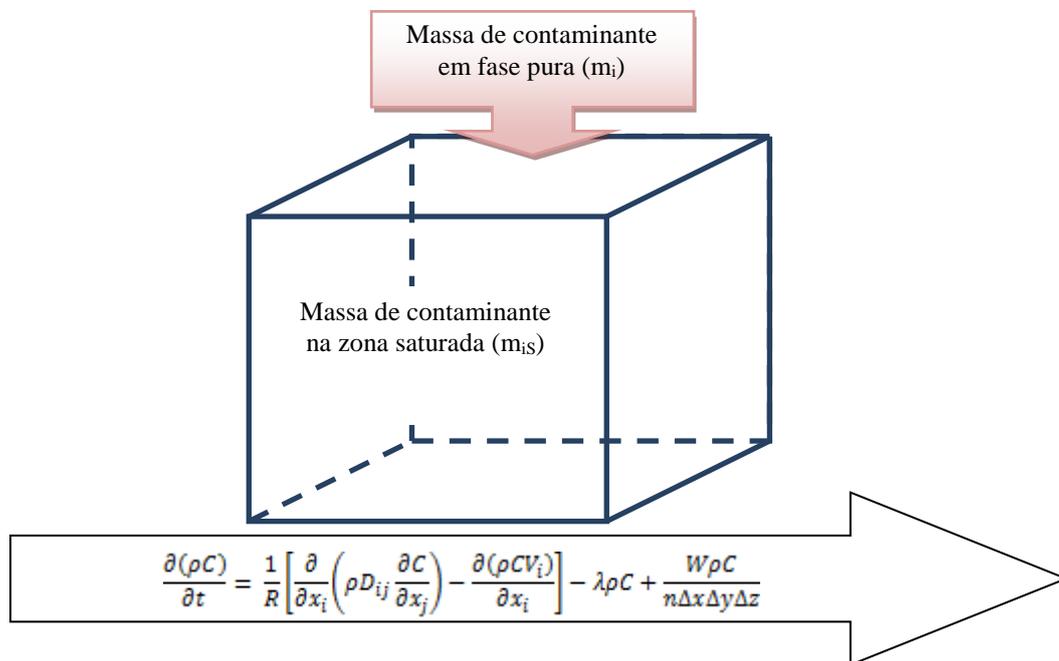


Figura 3 - Modelo de transferência de massa da fonte, fase pura, para fase dissolvida
Figure 3 - Mass transfer model: mass transfer from the source, pure phase, to the dissolved phase

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:

$$\text{nova } m_i = m_{iS} - m_i \quad (\text{Equação 4})$$

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 4). 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.

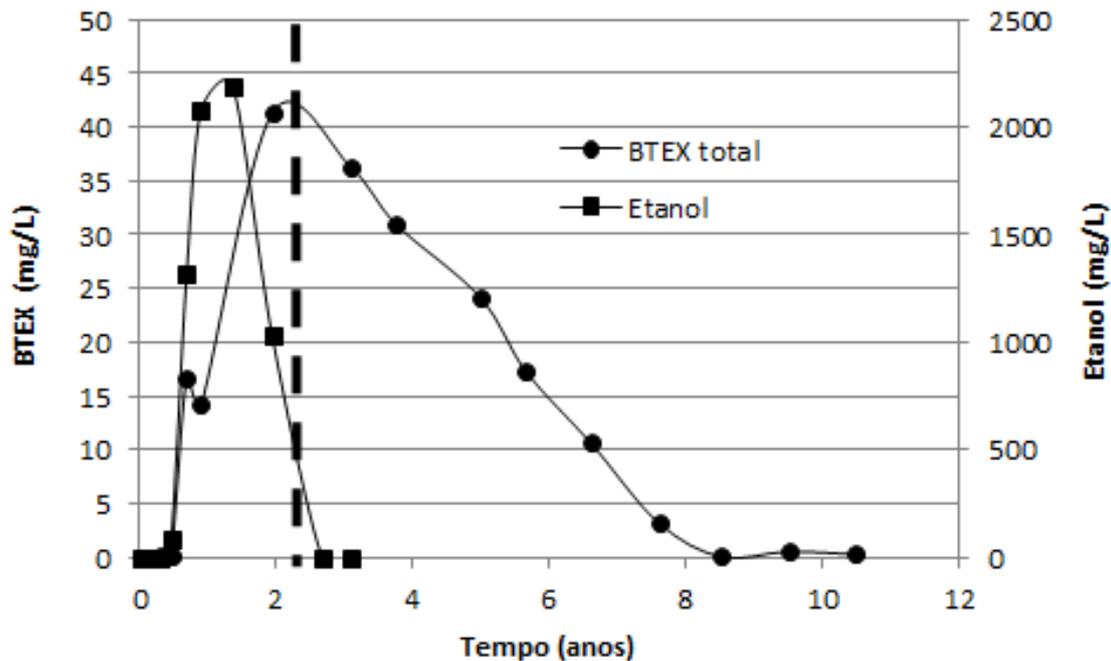


Figura 4 - Concentração dissolvida de BTEX total e etanol no poço P4 - - - . A redução da concentração dos BTEX ocorreu somente após o esgotamento do etanol

Figure 4 - Total BTEX and ethanol dissolved concentrations in well 4 (P4) --- . The reduction of BTEX concentration occurred after the exhaustion of ethanol

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 5). 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 dificuldades 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.

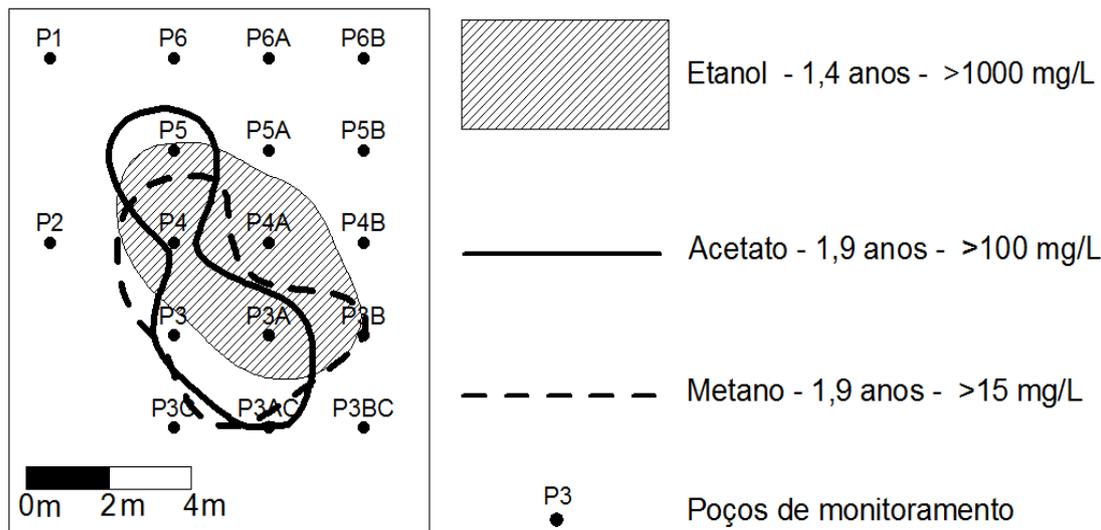


Figura 5 - Pico de etanol no P4 ocorreu em 1 ano e 3 meses e elevadas concentrações de metano e acetato foram detectadas no período em que a concentração de etanol passou a reduzir

Figure 5 - Ethanol peak in well 4 (P4) occurred 1 year and 3 months after the gasoline release and higher concentrations of methane and acetate were detected when the ethanol concentration decayed

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 anos e 7 meses 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 6. A concentração dissolvida de benzeno na região da fonte indica que em oito anos a massa 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.

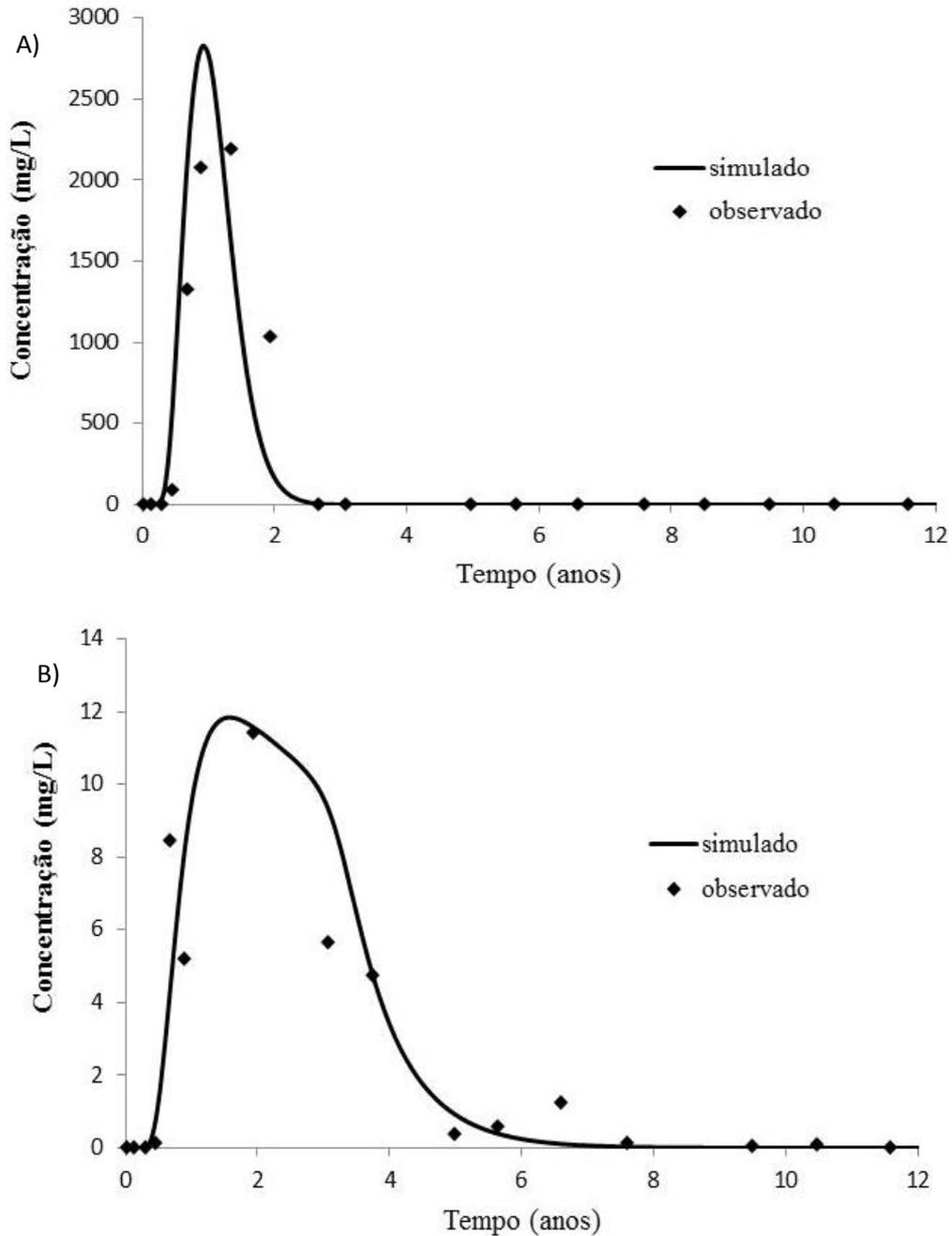


Figura 6 - Calibração do etanol e benzeno em derramamento de 100 L de gasolina brasileira. (A) Etanol; (B) Benzeno simulado com efeito limitante do etanol e aumento de biodegradação na fonte

Figure 6 - Ethanol and benzene calibration for the 100 L of Brazilian gasoline spill. (A) Ethanol; (B) Benzene simulated with the ethanol limiting effect and the increase of biodegradation at the source

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 7). A concentração aquosa do benzeno varia com a velocidade do fluxo subterrâneo e com a magnitude dos efeitos do etanol (Figura 8).

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 2 mg/L (Figura 8) e velocidade de fluxo de $v_2=30$ m/ano, a

idade da fonte sem o efeito do etanol (16 anos e 8 meses) seria de aproximadamente o dobro da idade estimada quando considerado o efeito do etanol (8 anos e 3 meses). 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.

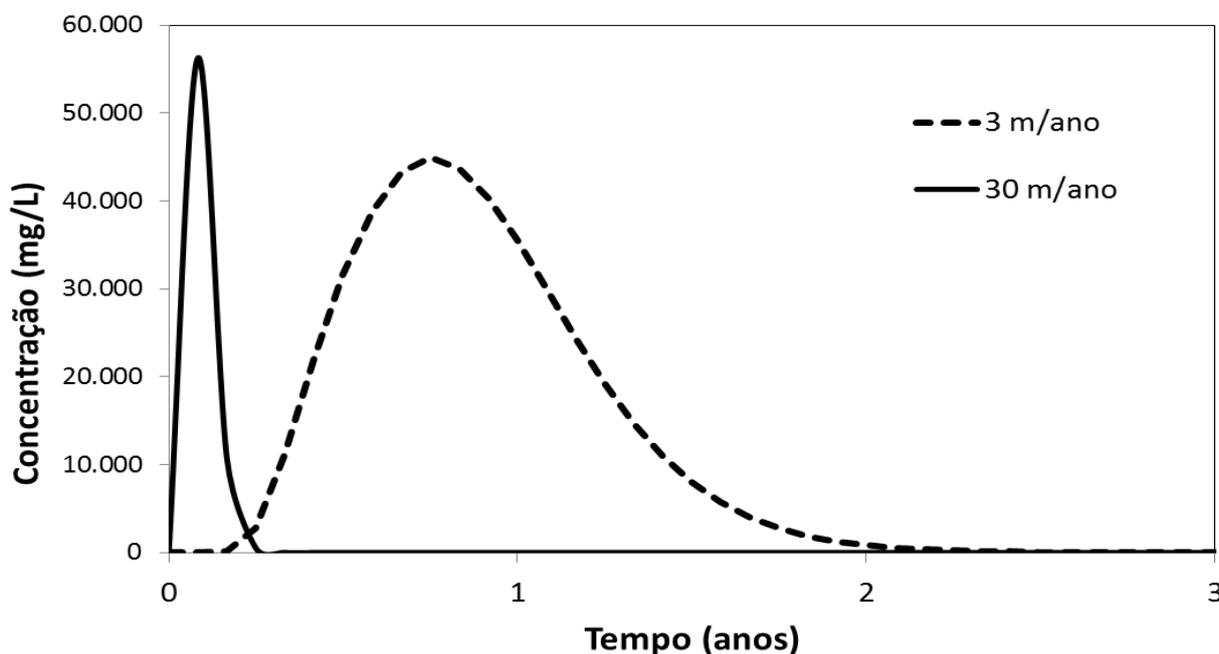


Figura 7 - Simulação da concentração de etanol na região da fonte em um derramamento de 1.000 L de gasolina brasileira para velocidade de água subterrânea de 3 e 30 m/ano

Figure 7 - Simulation of ethanol concentration at the source region in a 1,000 L of Brazilian gasoline spill. Groundwater velocity of 3 and 30 m/year

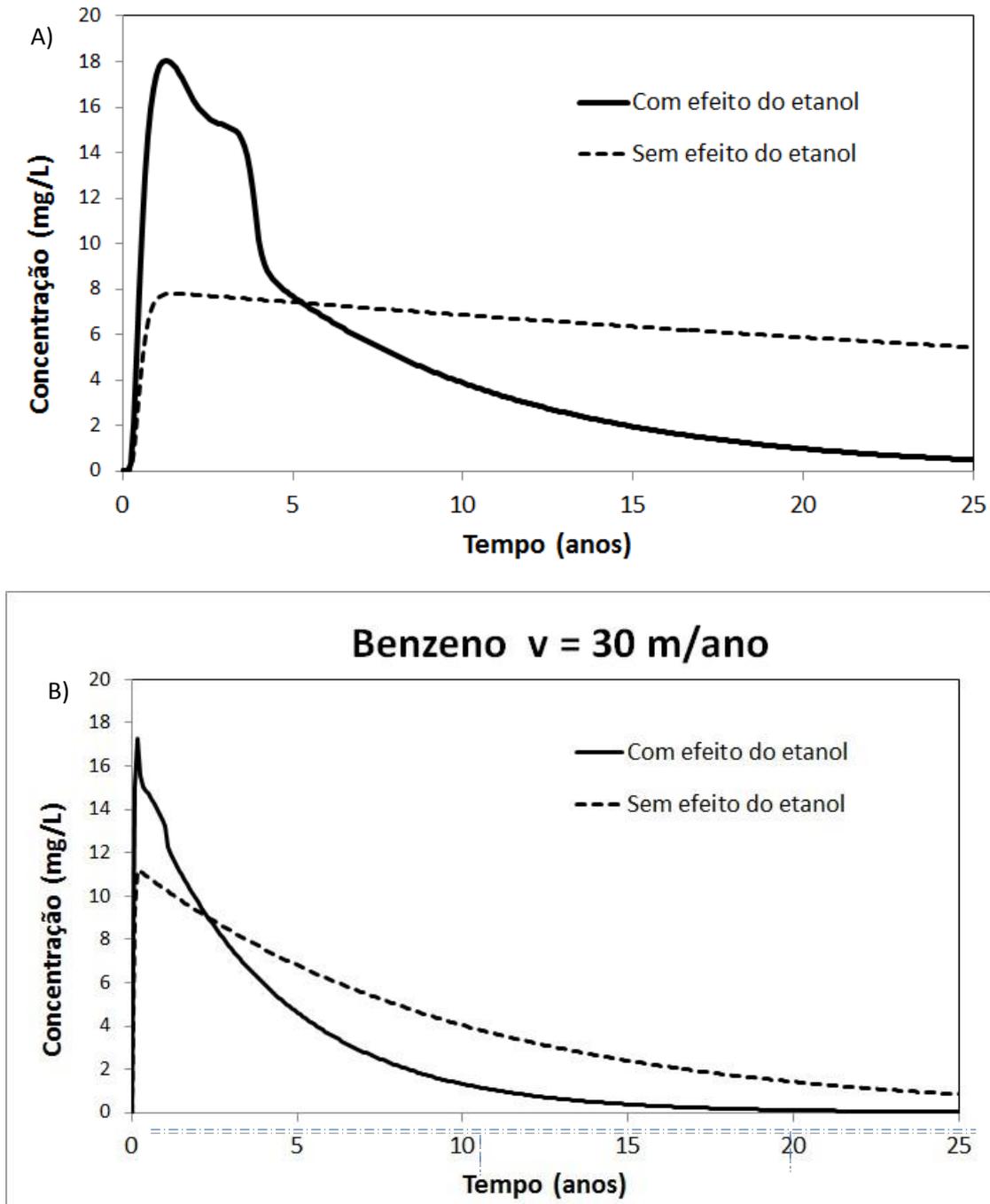


Figura 8 - Simulação de derramamento de 1.000 L de gasolina para os casos: A) $v = 3\text{m/ano}$ com e sem influência do etanol; B) $v = 30\text{m/ano}$ com e sem influência do etanol

Figure 8 - Simulation of 1,000 L of Brazilian gasoline spill: A) $v = 3\text{m/year}$ with and without the influence of ethanol; B) $v = 30\text{m/year}$ with and without the influence of ethanol

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 descon-

sideração 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 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

- 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. & WOESSNER, W.W. **Applied Groundwater Modeling: Simulation of Flow and Advective Transport**. Academic Press, Inc., New York, 381p, 1992.
- CARVALHO, J.R.P; ASSAD, E. D. Comparação de interpoladores espaciais univariados para precipitação pluvial anual no Estado de São Paulo (Comunicado Técnico da Embrapa Informática Agropecuária 33). **Centro Nacional de Pesquisa Tecnológica em Informática para Agricultura – CNPTIA**. Campinas, 2002.
- COLONESE, B. L. **Aplicação do modelo SCBR no gerenciamento de áreas contaminadas - estudo de caso: terminal de petróleo de São Sebastião**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 143p, 2010.
- 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. **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, 691p., 1994.
- ITRC - Interstate Technology & Regulatory Council. **Evaluating LNAPL Remedial Technologies for Achieving Project Goals - LNAPL-2**. Interstate Technology & Regulatory Council, LNAPLs Team. Washington, D.C, 2009.
- 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.
- MACKAY, D.; SHIU, W. Y.; MAIJANEN, A.; FEENSTRA, S. Dissolution of non-aqueous phase liquids in groundwater. **Journal of Contaminant Hydrology**. v8(1), p.23– 42, 1991.
- 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. **Contaminant specif-**

icguide. ElsevierInc.p.465-531,2006.