

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

THOMÁS GERDULO BODELÃO

**DISTRIBUIÇÃO DE LNAPL NA ZONA NÃO SATURADA EM
SOLOS TROPICAIS, NO MUNICÍPIO DE RIO CLARO/SP.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro/SP, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Everton de Oliveira

Co-orientadora: Profa. Dra. Juliana Gardenalli de Freitas

Rio Claro – SP

2014

628.55 Bodelão, Thomás Gerdulo
B666d Distribuição de LNAPL na zona não saturada em solos
tropicais, no município de Rio Claro/SP / Thomás Gerdulo
Bodelão. - Rio Claro, 2014
171 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots., mapas

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Everton de Oliveira
Coorientador: Juliana Gardenalli de Freitas

1. Solos - Poluição. 2. Derramamento controlado. 3.
Gasolina. 4. Etanol. I. Título.

THOMÁS GERDULO BODELÃO

**DISTRIBUIÇÃO DE LNAPL NA ZONA NÃO SATURADA EM
SOLOS TROPICAIS, NO MUNICÍPIO DE RIO CLARO/SP.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro/SP, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências e Meio Ambiente.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Everton de Oliveira

- orientador -

Dr. Miguel Angel Alfaro Soto

Dr. Marco Aurelio Zequim Pede

Resultado: Aprovado

Rio Claro/SP, 22 de Outubro de 2014.

*Dedico este trabalho a minha bela noiva, Jéssica
J. Simon, que sempre esteve ao meu lado e me
apoiou durante todo esse tempo.*

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Everton de Oliveira pela orientação, pelas discussões, ensinamentos e dedicação durante este trabalho. Agradeço também pelos conhecimentos transmitidos e pelas várias sugestões (que servirão para o resto da vida), sem as quais, a realização desse trabalho não seria possível.

À Dra. Juliana Gardenalli de Freitas pela co-orientação, paciência, bom humor, conselhos, discussões e dedicação durante este trabalho. Agradeço também pelos conhecimentos transmitidos e oportunidades proporcionadas.

À minha família que me apoiou em todos os momentos, em especial, aos meus pais Pedro e Claudia e meu irmão André.

A todo o pessoal do Laboratório de Estudos de Bacias – LEBAC, em especial ao Prof. Dr. Chang Hung Kiang.

A todo o pessoal do Laboratório de Remediação de Áreas Impactadas por Hidrocarbonetos – RAIH, em especial ao Miguel Alfaro, Eliana Alfaro, Luciana Polese, Eduardo Patricio dos Santos (Eduardão) e Jose Carlos Laendll (Cal).

Ao pessoal que me ajudou com algumas etapas de campo e de laboratório, em especial ao Diego e a Magali da Unesp - Rio Claro/SP, e a Fernanda Oliveira e a Marga da Unifesp Diadema/SP.

Ao Geólogo e amigo de longa data, Filipe Montanheiro, que sempre acompanhou e ajudou em algumas etapas do desenvolvimento da dissertação.

Ao Departamento de Geologia Aplicada - DGA – Campus de Rio Claro, em especial ao Alan, técnico responsável pelo laboratório de Geotécnica.

A Bioagri Ambiental por fornecer parte dos materiais usados durante a coleta e ensaio das amostras de solo, e ao apoio para desenvolvimento deste trabalho.

Ao Guilherme Aguiar, da Bioagri Ambiental, que me ajudou muito e coordenou a realização das análises dos solos no Container UFZ, até tarde da noite durante algumas semanas.

A CETESB (Agência Ambiental do Estado de São Paulo), em especial ao presidente Eng. Otávio Okano.

A todo pessoal do Horto Florestal de Rio Claro/SP, em especial ao Geólogo Sérgio Ricardo Christofolletti.

Ao apoio fundamental da Fundunesp, e pela bolsa concedida para desenvolver o presente trabalho.

E, finalmente, a todos aqueles que em algum momento me ajudaram e apoiaram ao longo deste caminho e não foram aqui citados.

*“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor,
mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou
o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o
que era antes”. (Marthin Luther King).*

RESUMO

A maioria das pesquisas com áreas contaminadas foi desenvolvida em solos das regiões temperadas, sendo muito distintos dos solos de ambientes tropicais. Sendo assim, existe uma grande necessidade de adaptar e desenvolver o conhecimento existente às situações brasileiras, como por exemplo, em solos residuais. Nesse sentido, o presente trabalho teve por objetivo principal a avaliação da infiltração na zona não saturada de uma mistura simulando gasolina com etanol num solo típico de clima tropical, observando as variações na distribuição de concentrações dos compostos nos diferentes horizontes do solo e nas transições entre eles, e avaliar o comportamento do etanol e comparar a sua distribuição com a dos hidrocarbonetos. Para isso, foi um realizado na área experimental de Rio Claro/SP, um experimento em escala de campo simulando um derramamento superficial de gasolina. Considerando-se a complexidade da composição da gasolina, com centenas de compostos presentes, optou-se por realizar-se uma mistura com um número pequeno de compostos, com propriedades físico-químicas representativas da gasolina. Foram derramados 27 litros de uma mistura composta por 59,3% de hexano, 11,1% de xilenos, 11,1% de benzeno e 18,5% de etanol em uma trincheira com dimensões de 0,3 m de largura x 0,3 m de comprimento x 0,3 m de profundidade, 2,63 m acima do nível d'água. Após 7 dias do derramamento, a área foi escavada em blocos de 0,2 x 0,2 x 0,15 m (20 por camada, totalizando 220) e coletadas amostras de cada um dos blocos. As amostras de solo foram analisadas para os quatro compostos de interesse. Com base nas concentrações nas amostras de solo, a maior parte dos hidrocarbonetos (benzeno, xilenos e hexano) e do etanol ficou retida nas camadas mais superficiais, não atingindo o nível d'água. A massa encontrada em relação à massa total derramada dos hidrocarbonetos foi baixa (por exemplo, somente 2,42% dos xilenos foi encontrada), enquanto que para o etanol a recuperação foi total. Isso provavelmente ocorreu devido ao tipo de amostragem, pois o processo de homogeneização dos blocos pode não ter sido suficiente para distribuir a fase residual, gerando amostras não representativas. Outro fato importante na quantidade de massa encontrada também pode ser devido à perda dos hidrocarbonetos para a atmosfera por volatilização, dado que os hidrocarbonetos apresentam pressões de vapores e constantes de Henry superiores ao etanol, que apresenta uma baixa constante de Henry e uma baixa pressão de vapor (somente maior que a pressão de vapor dos xilenos). Observou-se também que existe um acúmulo das concentrações dos 4 compostos em 0,8 m de profundidade (interface entre os horizontes Bw1 e Bw2), indicando que os contaminantes migraram até essa interface, e devido ao contraste de permeabilidade, não

migraram mais. As propriedades dos diferentes horizontes foram fundamentais para se entender melhor o comportamento dos compostos.

Palavras-chave: Solo tropical. Zona não saturada. Gasolina. Etanol.

ABSTRACT

Most of the research with contaminated areas was developed in soils of temperate regions, distinct from soils of tropical soils. Thus, there is a need to develop and adapt the existing knowledge to Brazilian situations, such as in residual soils. Accordingly, the main purpose of this work is to evaluate the infiltration in the unsaturated zone of a mixture simulating gasoline with ethanol in a typical tropical soil, observing the variations in migration of the pollutant in the different horizons and the transitions between them, and evaluate the behavior of ethanol and compare its migration to the hydrocarbon. Is for that it was performed in the experimental area of Rio Claro / SP an experiment in field scale simulating a shallow superficial gasoline spill. Considering the complexity of the composition of gasoline, with hundreds of compounds present, it was decided to prepare a mixture with a smaller number of compounds, with physical-chemical properties representative of those of the gasoline. Twenty-seven liters of a mixture consisting of 59,3% hexane, 11,1% of xylene, 11,1% of benzene and 18,5% of ethanol were spilled in a ditch with dimensions of 0,3 m wide x 0,3 m long x 0,3 m deep, 2.63 m above the water table. After 07 days of the spill, the area was excavated in blocks of 0,2 x 0,2 x 0,15 m (20 per layer, totaling 220) and Samples were collected from each block. The soil samples were analyzed for the four compounds of the mixture. Based on the concentrations found in the soil samples, most of the hydrocarbons (benzene, xylenes and hexanes) and the ethanol was retained in the superficial layers, not reaching the water table. The mass found relative to the total mass spilled of hydrocarbons was low (only 2,42% of xylenes was found), while for the ethanol the recovery was total. This occurred probably due to the evenly sampling, method since the homogenization of blocks may not have been sufficient to evenly distribute the residual phase, generating non-representative samples. Another important factor in the amount of mass found may be due to the loss of hydrocarbons to the atmosphere by volatilization because hydrocarbons have vapor pressures and Henry's constants higher than ethanol, which has a low Henry's constant and a low vapor pressure (larger only than the vapor pressure of xylenes). It was also observed that exist an accumulation of concentrations of the 4 compounds at the 0.8 m depth (interface between horizons Bw1 and Bw2), indicating that the contaminants migrated to wards this interface, and due to the permeability contrast, did not migrate further. The properties of different horizons were fundamental to better understand the behavior of the compounds.

Keywords: Tropical soil. Unsaturated zone. Gasoline. Ethanol.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1. Solos Tropicais	15
3.2. Comportamento de contaminantes	18
3.2.1. <i>Introdução</i>	<i>18</i>
3.2.1.1. <i>Características da Mistura.....</i>	<i>18</i>
3.3. Caracterização das Fases dos Hidrocarbonetos	20
3.3.1. <i>Introdução</i>	<i>20</i>
3.3.2. <i>Fases dos Hidrocarbonetos.....</i>	<i>21</i>
3.4. Fluxo Multifásico	27
3.4.1. <i>Tensão Interfacial, Ângulo de Contato e Molhabilidade</i>	<i>28</i>
3.4.2. <i>Capilaridade.....</i>	<i>29</i>
3.4.3. <i>Embebição e Drenagem</i>	<i>34</i>
3.4.4. <i>Efeito do etanol na distribuição de fases</i>	<i>38</i>
4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	41
4.1. Localização.....	41
4.2. Aspectos Climáticos	42
4.3. Hidrografia	43
4.4. Contexto Geomorfológico	44
4.5. Contexto Pedológico	45
4.6. Contexto Geológico.....	48
4.7. Contexto Hidrogeológico	51
5. METODOLOGIA E ETAPAS DE TRABALHO.....	54
5.1. Caracterização do Substrato Geológico Local.....	54
5.1.1. <i>Descrição Pedológica.....</i>	<i>54</i>
5.1.2. <i>Coleta de amostras de solo deformadas e indeformadas.....</i>	<i>55</i>
5.1.2.1. <i>Granulometria Conjunta</i>	<i>57</i>
5.1.2.2. <i>Massa Específica dos Sólidos.....</i>	<i>60</i>
5.1.2.3. <i>Densidade Aparente</i>	<i>63</i>

5.1.2.4. Porosidade.....	63
5.1.2.5. Grau de Saturação	64
5.2. Caracterização Hidrogeológica Local	65
5.2.1. Instalação dos Poços de Monitoramento	65
5.2.2. Monitoramento do Nível d'água.....	66
5.2.3. Determinação da Condutividade Hidráulica na Zona não Saturada	67
5.3. Teste de Infiltração em Escala de Campo	75
5.3.1. Pré-Derramamento.....	76
5.3.1.1. Escolha da mistura e determinação do volume a ser utilizado.....	76
5.3.1.2. Testes Preliminares	79
5.3.2. Derramamento.....	80
5.3.3. Monitoramento Pós-Derramamento.....	82
5.3.4. Procedimentos Analíticos	84
5.3.5. Avaliação da presença de fase separada e cálculo da saturação de NAPL	85
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
6.1. Caracterização do Substrato Geológico Local.....	87
6.1.1. Método Guelph – Permeabilidade in situ.....	98
6.2. Caracterização Hidrogeológica.....	100
6.2.1. Potenciometria e fluxo de água subterrânea.....	100
6.3. Teste de Infiltração em Escala de Campo	102
6.3.1. Informações gerais	102
6.3.2. Concentrações dos compostos com base nas amostras de solo	104
6.3.3. Teste da presença de NAPL e cálculo da saturação de NAPL.....	132
6.3.4. Cálculo da massa de cada contaminante retido no solo	137
6.3.5. Comparando o comportamento dos compostos com as propriedades dos diferentes horizontes	144
7. CONCLUSÕES.....	150
7.1. Recomendações	152
REFERÊNCIAS	153
BIBLIOGRAFIA CONSULTADA	159
ANEXO I - Gráfico do Fator de Forma “C” (Soilmoisture Equipment Corp, 1986).....	160
ANEXO II - Valores para determinação da densidade aparente, índice de vazios, porosidade e grau de saturação.	161

ANEXO III - Condutividade Hidráulica dos Horizontes (Ensaio de laboratório).	162
ANEXO IV - Condutividade Hidráulica – Permeâmetro de Guelph (Ensaio de campo).	163
ANEXO V - Concentrações do Benzeno ($\mu\text{g/Kg}$).....	164
ANEXO VI - Concentrações dos Xilenos ($\mu\text{g/Kg}$).	165
ANEXO VII - Concentrações do Hexano ($\mu\text{g/Kg}$).	166
ANEXO VIII - Concentrações do Etanol (mg/Kg).	167
ANEXO IX - Massa (g) do Benzeno.....	168
ANEXO X - Massa (g) dos Xilenos.	169
ANEXO XI - Massa (g) do Hexano.	170
ANEXO XII - Teor de Umidade e Porcentagem dos Sólidos.	171

1. INTRODUÇÃO

A água subterrânea é um recurso fundamental no Estado de São Paulo, sendo que 80% dos municípios do estado utilizam essa água, parcial ou exclusivamente, para o abastecimento público (IBGE, 2002). No entanto, com a crescente expansão urbana e industrial, a deterioração da qualidade dos recursos hídricos subterrâneos vem sendo motivo de preocupação para hidrogeólogos e profissionais da área, pois cada vez mais estão sujeitos à contaminação pelos dejetos urbanos, vazamentos acidentais que ocorrem em indústrias, postos de abastecimento e outras atividades que podem comprometer a qualidade desse recurso (CETESB, 2012).

O Cadastro de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo, publicado pela CETESB em Dezembro de 2013, identificava 4.771 áreas como contaminadas, mostrando um número crescente desde 2002, que era de pouco mais de 250 áreas (CETESB, 2013). Entre os contaminantes encontrados em águas subterrâneas, destacam-se compostos orgânicos de várias classes, como hidrocarbonetos aromáticos presentes em combustíveis líquidos, solventes halogenados e defensivos agrícolas.

A gasolina, que é uma das “vilãs” da contaminação de áreas, é uma mistura complexa de derivados de petróleo, contendo mais de 200 compostos, e dentre seus compostos, os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e os isômeros do xileno). Os compostos denominados BTEX são de grande importância devido a sua maior mobilidade e potencial de causar efeitos na saúde humana. O comportamento da gasolina em subsuperfície já foi e vem sendo estudado por diversos pesquisadores (FREITAS, 2009; OLIVEIRA, et al., 2000; CORSEUIL et al., 1999; POWERS et al., 1999; OLIVEIRA, 1997 e BARKER et al., 1991). Entretanto, sua infiltração e seu comportamento na zona não-saturada nas condições do Brasil precisa ser melhor entendido, considerando especificidades como a presença do etanol utilizado como aditivo na gasolina. O etanol é um co-solvente (miscível tanto na água quanto na gasolina) que pode aumentar a solubilidade em água dos hidrocarbonetos presentes na gasolina, além de alterar as tensões superficiais e interfaciais dos fluidos. Isso dificulta a previsão do comportamento na subsuperfície de qualquer combustível que contenha etanol (FREITAS, 2009).

Além da presença de etanol, os estudos devem envolver solos de ambientes tropicais, pois são muito distintos dos solos das regiões temperadas, onde a maioria das pesquisas foi

desenvolvida. Portanto, existe uma grande necessidade de se adaptar e se desenvolver o conhecimento existente às situações brasileiras, como por exemplo, em solos residuais.

Assim, foi desenvolvida uma pesquisa em uma área experimental para avaliar a infiltração de contaminantes orgânicos em um solo tropical típico do território brasileiro. Especificamente, este trabalho visa desenvolver o conhecimento sobre a distribuição dos contaminantes orgânicos na zona não-saturada, baseado em um experimento em escala de campo simulando um derramamento superficial de gasolina.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é avaliar a infiltração na zona vadosa de uma mistura simulando gasolina com etanol num solo típico de clima tropical. Os objetivos específicos são:

- Avaliar as variações na distribuição de concentrações dos compostos nos diferentes horizontes e nas transições entre eles, relacionando o comportamento do contaminante com as propriedades dos diferentes horizontes;
- Avaliar o comportamento do etanol e comparar a sua distribuição com a dos hidrocarbonetos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Solos Tropicais

Para ser considerado tropical, um solo deve ter sofrido processos geológicos e/ou pedológicos típicos de regiões tropicais úmidas. No Brasil prevalecem solos residuais (OSTERREICHER-CUNHA et al., 2007). Por exemplo, mais de 50% do território Brasileiro é coberto por Latossolo, que se caracteriza por um estado avançado de intemperismo. Portanto, apesar de existirem inúmeras pesquisas sobre contaminação por compostos orgânicos em solos de regiões temperadas, como as desenvolvidas no aquífero arenoso da Base Militar de Borden, no Canadá (FREITAS, 2009; OLIVEIRA, 1997, entre outras), esses não apresentam aplicação direta em solos de regiões tropicais, pois estes solos podem apresentar propriedades físicas e químicas bastante distintas.

O termo Latossolo se deriva de “Latosol” (“laterite e solum” – material altamente intemperizado e solo, respectivamente), e surgiu com a finalidade de agrupar esses solos mais intemperizados das regiões tropicais (KER, 1994). Os solos que se enquadram na classificação dos Latossolos, são os solos em que se observam um estágio de intemperismo muito evoluído, devido às temperaturas elevadas e à ação intensa da água (quanto mais intensa, mais completas as reações químicas). Os Latossolos, normalmente apresentam perfil profundo, tendo sequência de horizontes A-Bw-C com pouca diferenciação de sub-horizontes e transições difusas ou graduais. As colorações variam de amarelas, bruno-acinzentadas até vermelho-escuro-acinzentadas, dependendo da natureza, forma e quantidade dos minerais presentes no solo. De um modo geral, os teores da fração argila aumentam gradativamente com a profundidade ou permanecem uniformes ao longo do perfil. Em geral, apresentam elevada estabilidade de agregados. São solos caracterizados por serem fortemente ácidos e típicos das regiões equatoriais e tropicais, ocorrendo também em regiões subtropicais (KER, 1994; EMBRAPA, 2013).

Atualmente, no Brasil são reconhecidos 4 tipos de Latossolos, a saber: Latossolos Brunos, Latossolos Amarelos, Latossolos Vermelhos e Latossolos Vermelho-Amarelos (EMBRAPA, 2013). Apesar de cada tipo de Latossolo possuir propriedades físicas, químicas e morfológicas distintas, geralmente a composição mineralógica é semelhante e simples, constituídas por quartzo, com menores quantidades de muscovitas e feldspatos potássicos (fração grosseira) quando derivados de rochas ácidas. Quando derivados de rochas básicas, basaltos, por exemplo, são constituídos por magnetita e ilmenita com pequena proporção de quartzo. Na fração argila, apresentam caulinita, gibbsita, goethita e hematita. Em menores proporções também são observados ilita, anastásio, rutilo e vermiculita com hidróxi entre as camadas, apresentando horizontes espessos de coloração vermelho-amarela (SANTOS et. al., 2005; KER, 1994; INPE, 1992). De um modo geral, os Latossolos apresentam domínio de caulinita e óxidos de ferro e alumínio, com menores proporções de outros componentes na fração argila.

Latossolos, mesmo com alta presença de argila, podem possuir grandes taxas de infiltração, aeração e porosidade, devido à sua agregação (AZEVEDO e BONUMÁ, 2004). Agregados podem originar-se por acreção ou por fragmentação da massa do solo. Azevedo e Bonumá (2004) definem o termo acreção e fragmentação, como sendo:

“Geralmente o termo acresção se refere à formação de agregados pequenos, constituídos pelas partículas fundamentais do solo (areia, silte e argila), que se agregam a outros pares para formar agregados maiores e assim, sucessivamente. Já o processo de fragmentação consiste na quebra da massa do solo por estresse mecânico (geralmente relacionada à água).”

O processo de acresção descrito acima pode resultar na concentração de argila nos agregados, enquanto o segundo processo, de fragmentação, pode resultar em uma distribuição mais homogênea de argila no solo. Partindo dos princípios apresentados (acresção e fragmentação), a quantidade de argila e matéria orgânica é menor no solo (quantidade total no solo) do que no interior dos agregados (MEDVEDEV, 1996).

Azevedo e Bonumá (2004) ainda citam que o processo de acresção está ligado à hierarquia de agregados e que essa hierarquia foi bastante difundida através dos experimentos de Oades & Waters (1991) que definiram agregados como sendo aglomerados de partículas do tamanho argila, iguais ou menores que 2 micrômetros, até maiores que areia (maiores que 2000 micrômetros). O estudo em detalhe dessa hierarquia e sua discussão, assim como a apresentação dos experimentos de Oades & Waters (1991) estão além do propósito desta dissertação e podem ser encontrados em Currie (1966), Dexter (1988), Oades & Waters (1991), Vrdoljack (1998) e Azevedo e Bonumá (2004).

As participações da matéria orgânica e dos óxidos presentes no solo ainda são pouco entendidas, mas provavelmente tem uma grande importância para se entender o processo de agregação dos Latossolos, pois, por exemplo, altas presenças de óxidos de ferro e alumínio estão associadas à alta estabilidade dos Latossolos; e os óxidos poucos cristalinos são os mais eficientes na agregação, atuando como agentes cimentantes (AZEVEDO & BONUMÁ, 2004; AZEVEDO, 2001).

Portanto, cada solo tem suas particularidades em relação à agregação ou desagregação das partículas, o que às vezes dificulta o entendimento ou a previsão do que irá acontecer com contaminantes, por exemplo, pouco solúveis que podem ser transportados por distâncias imprevisíveis (BERTSCH & SEAMAN, 1999).

3.2. Comportamento de contaminantes

3.2.1. Introdução

Para avaliar a infiltração de um poluente num solo tropical, é necessário entender como um vazamento de um contaminante orgânico em fase líquida não-aquosa (NAPL, do inglês Non-Aqueous Phase Liquid), como a gasolina, pode afetar o meio ambiente subterrâneo, as fases nas quais os contaminantes podem se distribuir e como estas fases se comportam na zona não-saturada.

3.2.1.1. Características da Mistura

A gasolina é um combustível constituído basicamente por hidrocarbonetos e, em menor quantidade, por produtos oxigenados. É uma mistura complexa de derivados de petróleo que contém mais de 200 compostos, não existindo, portanto uma fórmula química específica (OLIVEIRA, 1992). Além dos hidrocarbonetos e dos oxigenados, contém compostos de enxofre, de nitrogênio e metálicos, todos em baixas concentrações. Visando a redução da poluição do ar, uma medida recente foi adotada pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) em relação ao enxofre, determinando que sua concentração diminua de 800 para 50 partes por milhão (redução de 94%), que está em vigor desde o dia 1º de janeiro de 2014 (ANP, 2013).

O processo de refino utilizado na produção de gasolina geralmente começa com a destilação (separação física), aproveitando-se a nafta e o gasóleo. O gasóleo sofre craqueamento catalítico que modifica a estrutura das moléculas e deste processo é obtida outra nafta (nafta de craqueamento), que pode ser adicionada à nafta de destilação para a produção de gasolina. Já para a produção de gasolina Premium, são utilizados processos (alquilação e reforma catalítica) que fornecem correntes de elevada octanagem. Esses processos utilizados na produção resultam na composição final da gasolina (PETROBRÁS, 2014).

Existem dois tipos de gasolina comercializada pela Petrobrás no Brasil: Comum e Podium. A gasolina “aditivada” é gasolina comum com aditivos (composição não revelada pelo fabricante de aditivos, mas sua composição consta de uma substância ativa, um fluidizante e solventes para facilitar a dissolução na gasolina). Já a Podium é uma gasolina classificada como Premium, de especificação única e comercializada exclusivamente pela Petrobrás (Tabela 1).

Tabela 1: Diferenças entre as gasolinas BR (Fonte: Modificada de PETROBRÁS, 2014).

Diferença entre as Gasolinas BR			
Característica	Gasolina Podium	Gasolina Aditivada Supra	Gasolina Comum
Octanagem IAD	95 Maior Desempenho	87	
Classificação ANP	Premium	Comum	
Enxofre (máx. ppm)	30 Menos Poluente	50 *	
Aditivos	Sim Detergentes/Dispersantes		Não Possui
Álcool Anidro	Obrigatório em todas as gasolinas automotivas brasileiras, em percentual definido pela legislação		
Cor	Levemente Alaranjada	Verde, em razão do corante adicionado pela BR	Amarelada

Dentre os compostos da gasolina, os mais importantes do ponto de vista de risco à saúde são os BTEX, que são relativamente móveis em subsuperfície. O benzeno, dentre os BTEX é considerado o mais tóxico por ser um composto carcinogênico, com padrão de potabilidade de 5 µg/L, segundo as normas do Ministério da Saúde (Portaria 2914/2011), o que também destaca a importância de entender bem seu comportamento em solo. Em locais contaminados por gasolina, esses monoaromáticos são os mais importantes com base na sua maior mobilidade e riscos potenciais para à saúde (PHELPS E YOUNG, 1999; FREITAS, 2009).

No Brasil, o etanol é usado como aditivo na gasolina comercializada, em proporções entre 18 e 25%, que é determinada pelo Conselho Interministerial do Açúcar e do Álcool (CIMA), através de Resoluções. Seu uso em outros países também vem aumentando consideravelmente, devido à substituição do MTBE (éter metil terc-butilico) como composto oxigenado pelo etanol, para redução de emissão de monóxido de carbono (FREITAS, 2009).

Uma característica do etanol é ser completamente miscível com a água, o que o diferencia dos hidrocarbonetos aromáticos presentes na gasolina, que tem baixa solubilidade em água (FREITAS, 2009). Além de ser completamente miscível com a água, é miscível na

gasolina, e causa um aumento da solubilidade dos hidrocarbonetos em água, o que o classifica como co-solvente. Outra característica importante do etanol é que ele particiona preferencialmente para a água (composto hidrofílico) e, portanto, em um caso de vazamento ou derramamento que chegue até a água subterrânea, o etanol irá em maior proporção para a água subterrânea, potencialmente carregando uma maior concentração de BTEX (OLIVEIRA, 1997). Mais um fator relevante do etanol a ser destacado é que, apesar de apresentar alta solubilidade e mobilidade, ele raramente é encontrado em altas concentrações em locais contaminados por combustível que o contenha (FREITAS et al., 2010a; MCDOWELL et al, 2003).

Ressaltando e lembrando que diversos pesquisadores estudaram e estudam o comportamento da gasolina em solos e em água subterrânea, mas ainda são poucas as contribuições que apresentam estudos dos efeitos deste tipo de contaminação em solos típicos de ambiente tropical, ainda mais com a presença do etanol na sua composição, que pode exercer impactos sobre o comportamento dos hidrocarbonetos.

3.3. Caracterização das Fases dos Hidrocarbonetos

3.3.1. Introdução

O transporte e a distribuição dos contaminantes orgânicos em meio ambiente subterrâneo são determinados pelas propriedades dos mesmos e pelas características geológicas e do meio poroso. Dentre as mais importantes propriedades do contaminante, estão a densidade, a viscosidade, a tensão interfacial e solubilidade. Na Tabela 2, são apresentados algumas das propriedades físico-químicas da gasolina, do etanol e outros fluidos, a fim de comparação. Algumas propriedades importantes do meio poroso, que influenciam na distribuição dos contaminantes, são a porosidade, a permeabilidade e a estrutura do solo.

Tabela 2: Valores da densidade e da viscosidade da gasolina e do etanol e outros fluidos. (Fonte: FERREIRA, 2003; OLIVEIRA, 1992).

Fluido	Densidade (Kg/L a 15 ^o C)	Viscosidade (Pa.s)
Água	0,998	$1,14 \cdot 10^{-3}$
Gasolina	0,729	$0,62 \cdot 10^{-3}$
Diesel	0,827	$2,7 \cdot 10^{-3}$
Etanol	0,7845	$1,2 \cdot 10^{-3}$

3.3.2. Fases dos Hidrocarbonetos

Quando ocorre vazamento de combustíveis em tanques de armazenamentos subterrâneos (TAS) localizados em postos de abastecimento, vazamentos acidentais que ocorrem em indústrias e outras atividades potencialmente contaminadoras, isto provoca a contaminação dos solos e das águas subterrâneas. Ao atingir o solo, o contaminante se distribui e pode apresentar-se em cinco fases distintas (Figura 1):

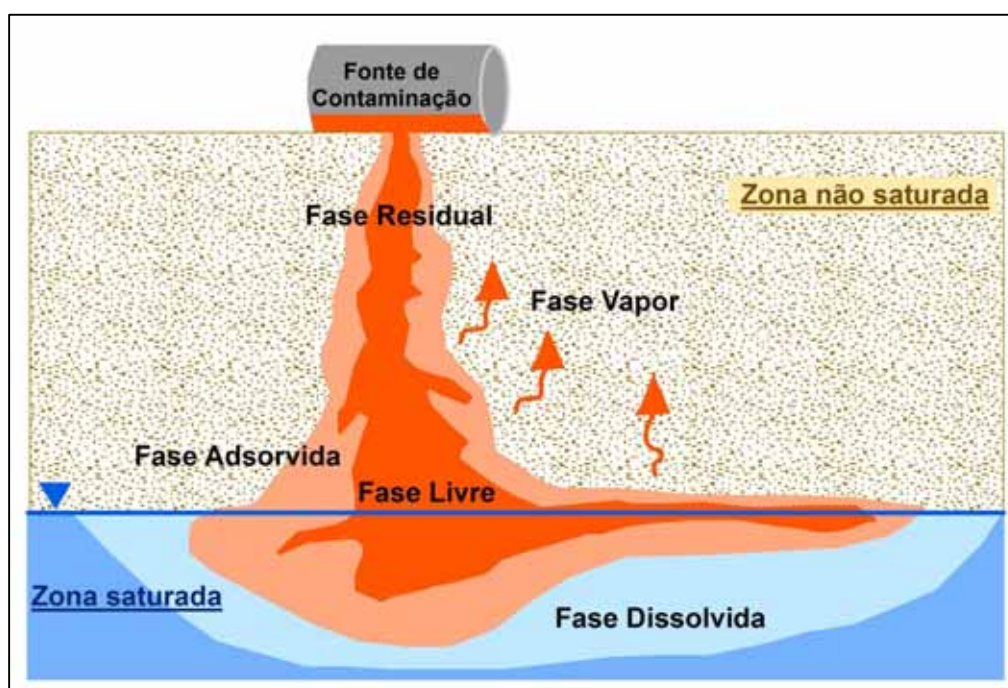


Figura 1: As diferentes fases do contaminante em meio ambiente subterrâneo.

✓ ***Fase Separada:***

A fase separada é assim chamada, pois é a fase separada do ar e da água na zona não-saturada; e separada da água subterrânea na zona saturada. É o produto puro, e apresenta uma interface claramente definida entre ela e os demais fluidos (água ou ar). Essa fase pode ser classificada em dois tipos:

Fase residual

Quando o contaminante migra no meio poroso, uma parcela pode ficar retida no interior dos poros, ou seja, o contaminante deixa seu rastro por onde passa, gerando-se assim a fase residual, que é caracterizada por “gotas” ou filmes desconectados presos por forças capilares dentro dos poros (Figura 2) (OLIVEIRA, 1992). Uma das principais características dessa fase é o fato de ser imóvel.



Figura 2: Gotas desconectadas do contaminante presos dentro dos poros (em vermelho) (Fonte: <http://www.hidroplan.com.br> – Curso de Comportamento de Contaminantes Orgânicos em Meio Ambiente Subterrâneo).

A quantidade de produto retido nessa fase (saturação residual) depende de cada tipo de solo (material geológico), e é conhecida pela sigla S_r , definida como a razão entre o volume de produto retido e o volume de poros. Na Tabela 3 são apresentados valores típicos de saturação residual na zona não-saturada (MERCER AND COHEN, 1990).

Tabela 3: Valores típicos de saturação residual na zona não-saturada para a gasolina (Fonte: MERCER AND COHEN, 1990).

Sistema	Meio Poroso	Saturação Residual
Não Saturado	Areia Grossa	0,15-0,19
Não Saturado	Areia Média	0,12-0,27
Não Saturado	Areia Fina	0,19-0,60
Não Saturado	Areia bem selecionada fina a grossa	0,46-0,59

O volume total de produto retido pelos poros pode ser obtido pela Equação 1.

$$V_r = A \cdot d \cdot S_r \quad (1)$$

V_r = Volume de produto retido pelos poros;

A = Área atingida pela contaminação;

d = Distância vertical percorrida pelo produto até atingir o nível d'água;

S_r = Saturação residual.

A fase residual é bem complexa e precisa ser bem entendida, principalmente para adotar o melhor tipo de remediação, pois a permanência dela no solo é uma fonte contínua de contaminação para as águas subterrâneas, devido à lenta solubilização dos contaminantes para a água.

Fase livre

A gasolina é relativamente pouco solúvel e apresenta densidade menor que a da água, sendo classificada como LNAPL (*Light Non-Aqueous Phase Liquid*). Sendo assim, a gasolina quando atinge o topo da franja capilar se distribui lateralmente sobre a água. Isso causa diminuição na espessura da franja capilar pois, antes o líquido não molhante era o ar, e como o LNAPL é mais denso que o ar, o aumento de pressão devido ao peso da gasolina provoca a diminuição da franja capilar (OLIVEIRA, 1992). Além disso, a gasolina possui tensão superficial menor que a água, também favorecendo a redução da espessura da franja capilar.

Pode-se estimar o volume do produto presente na fase livre medindo e monitorando a espessura da camada sobrenadante em poços de monitoramento. Isso é possível, pois em seu caminho de infiltração o contaminante (LNAPL) procura o poro maior por ser o líquido não molhante, e os poços de monitoramento, em relação ao meio poroso, seriam como um poro de maior dimensão. Sendo assim, o produto adota esse caminho preferencial e por gravidade vai para o interior do poço.

A variação sazonal do nível d'água afeta a fase livre e a residual, tanto na zona saturada quanto na não-saturada. Os processos relacionados a isso (Drenagem e Embebição) são discutidos no item 3.4..

✓ *Fase dissolvida*

Quando a água subterrânea entra em contato com a fase livre e residual, ocorre dissolução de compostos para a água subterrânea, gerando a fase dissolvida. A solubilidade dos contaminantes e o grau de mistura entre a fase livre e a água subterrânea são de extrema importância nessa fase, pois a quantidade de produto que se dissolve irá depender desses fatores. A solubilidade também varia com a temperatura e, em geral, quanto maior a temperatura, maior a solubilidade. É importante ressaltar que a solubilidade de um composto numa mistura de produtos (multicomponentes) não é a mesma que a do composto isoladamente. Dentro da mistura, a proporção entre os compostos (expressa pela fração molar) limita a concentração máxima que pode ser dissolvida na água. A partir da solubilidade do composto puro (S_i) e sua fração molar (X_i), aplicando a Lei de Raoult (dissolução), tem-se a solubilidade efetiva (Equação 2).

$$Se_i = S_i \cdot X_i \quad (2)$$

Se_i = Solubilidade efetiva do composto i na mistura;

S_i = Solubilidade do composto puro;

X_i = Fração molar do composto i na mistura.

Na Tabela 4, são apresentados os valores da solubilidade de alguns dos compostos da gasolina, para fins comparativos.

Tabela 4: Valores da solubilidade dos compostos BTEX (Fonte: Modificado de FERREIRA, 2003).

Composto	Fórmula	Peso Molecular (g/mol)	Solubilidade (mg/L)
Hexano	C_6H_{14}	86,18	11
Benzeno	C_6H_6	78	1780
Tolueno	$C_6H_5CH_3$	92	520
Etilbenzeno	$C_6H_5C_2H_5$	106	187
Xilenos	$C_6H_4(CH_3)_2$	106	171

Um caso típico e que pode ser usado como exemplo é o benzeno, que em seu estado puro apresenta solubilidade de 1.780 mg/L, enquanto que na gasolina comercial, sua solubilidade efetiva é de 17,8 mg/L, pois sua fração molar na mistura é de aproximadamente 1%. Quando se tem um vazamento, se a concentração do contaminante está muito inferior à solubilidade efetiva na água subterrânea, se observa apenas uma fase homogênea (dissolvida). No entanto, se a concentração estiver próxima à solubilidade efetiva, é um indício da presença de fases separadas. Portanto, a comparação entre a concentração em água e a solubilidade permite avaliar se existe fase separada ou não (OLIVEIRA, 1992).

Além da mistura de compostos (multicomponentes), pode-se ter a mistura com solventes hidrofílicos para redução de emissão de monóxido de carbono, como no caso do etanol que é utilizado como aditivo na gasolina comercializada no Brasil. Como já apresentado no item *Características da Mistura*, o etanol é completamente miscível com a

água, o que o diferencia dos hidrocarbonetos aromáticos presentes na gasolina, que tem baixa solubilidade em água (FREITAS, 2009).

✓ *Fase vapor*

O contaminante que está próximo da, ou na, zona não-saturada (que está parcialmente preenchida por ar) pode volatilizar e algumas moléculas são transferidas para os poros vazios do meio em que se encontra. A transferência de massa da fase líquida para a fase vapor é controlada pela constante de Henry (OLIVEIRA, 1992).

A propriedade que caracteriza a volatilidade dos compostos é a denominada pressão de vapor. Ela é diretamente proporcional à temperatura, varia conforme o composto e varia conforme a mistura de compostos. A pressão de vapor é determinada em um ambiente evacuado onde se tem um composto (líquido ou sólido) e mede-se a quantidade de moléculas do composto transferidas para a fase vapor. Partindo disso, compostos muito voláteis transferem mais moléculas para a fase gasosa do que compostos menos voláteis, gerando uma pressão de vapor elevada. Por exemplo, a pressão de vapor do Benzeno, na literatura, varia de 60 mmHg a 95,7 mmHg, enquanto que a do Cloreto de Vinila é de 2.660 mmHg (SCHWARZENBACH et al., 2003). Porém, dentro dos BTEX, o Benzeno é o que apresenta maior pressão de vapor, enquanto os xilenos (7 mmHg), as menores. Para multicomponentes (mistura de compostos) a pressão de vapor válida não é a soma das pressões, mas sim a soma total das pressões parciais (pressão ponderada em função da fração molar), que é dada de acordo com a Equação 3, seguindo-se a *Lei de Raoult* (OLIVEIRA, 1997; FERREIRA, 2003).

$$P_i = X_i \cdot P_{i0} \quad (3)$$

P_i = Pressão parcial do componente na mistura;

X_i = Fração molar do componente i ;

P_{i0} = Pressão de vapor do componente puro.

Portanto, se a superfície não for impermeabilizada, esses vapores com concentração de contaminantes, que apresentam alta mobilidade podem atingir a superfície, ficando presos em espaços confinados como garagens subterrâneas e porões, tendo grande chance de causar uma explosão. Outro fator importante e que também deve ser considerado é a saúde humana da população local que está exposta pela inalação de vapores. Alguns desses compostos são cancerígenos e/ou tóxicos, e nesses ambientes pode se ter uma grande inalação de compostos voláteis, principalmente se a pressão de vapor do composto for alta. Entretanto, a zona saturada apresenta quantidades praticamente desprezíveis sob a forma gasosa.

✓ *Fase adsorvida*

A fase adsorvida é formada quando o produto fica retido (adsorvido) na fase sólida (superfície dos grãos do solo) do meio ambiente subterrâneo. Os compostos que estão dissolvidos em água subterrânea, por forças elétricas, ficam retidos, aderindo à superfície dos grãos do solo. Portanto, a quantidade adsorvida está diretamente relacionada à área da superfície do solo e à quantidade de matéria orgânica (FERREIRA, 2003).

Essa fase se distingue claramente da fase livre e residual, pois são moléculas presas na fase sólida do meio ambiente subterrâneo e, em geral, representam uma massa menor de contaminante do que a fase livre e residual.

No item 3.3, que caracterizou a fase vapor, viu-se que os componentes mais voláteis resultam principalmente da volatilização dos hidrocarbonetos da fase separada presente na zona não-saturada e também a partir de hidrocarbonetos da fase dissolvida em menor escala. Porém, a fase adsorvida também pode contribuir significativamente para essa transferência.

3.4. Fluxo Multifásico

O transporte de um único fluido no meio poroso é diferente do comportamento de dois ou mais fluidos no meio ambiente subterrâneo. Para se entender a presença de diferentes fluidos no meio ambiente subterrâneo (ar, água e NAPL), faz-se necessário a apresentação de alguns conceitos básicos para entender o fluxo multifásico.

3.4.1. Tensão Interfacial, Ângulo de Contato e Molhabilidade

As moléculas de um líquido tendem a permanecer em sua fase líquida, ligado ao seu semelhante, o que gera o estabelecimento de uma tensão quando se tem duas fases em contato. A tensão que se estabelece entre um composto e seu próprio vapor é chamada de tensão superficial; uma situação rara de acontecer no meio ambiente. Quando um líquido se encontra em contato com um fluido distinto (dois fluidos imiscíveis), seja gás ou líquido, a tensão resultante é chamada tensão interfacial (IFT) (OLIVEIRA, 1997). Essa tensão interfacial é definida como a soma de trabalho necessária para separar uma unidade de área de uma substância da outra (BEAR, 1979). Em geral, quanto maior a tensão interfacial, maior a estabilidade da interface entre os fluidos. A tensão interfacial é afetada pela temperatura, por alterações do pH e pela presença de surfactantes e gases dissolvidos (DAVIS & LIEN, 1993; NEWELL et al., 1995).

O formato da interface entre os dois fluidos é definido pela tensão interfacial entre eles. Uma forma de descrever esse formato quando há a presença de uma superfície é pela molhabilidade. A molhabilidade é definida como sendo a tendência de um fluido se espalhar ou aderir a uma superfície sólida na presença de outros fluidos imiscíveis, ou seja, necessita sempre dois fluidos distintos e uma superfície. Este conceito tem sido utilizado para entender/descrever a distribuição de fluido em escala de poros (meio ambiente subterrâneo) (NEWELL et al., 1995). Sendo assim, o formato que a gota assume ao tocar uma superfície vai indicar sobre sua molhabilidade através do ângulo de contato (α). O formato da gota depende do tipo de material (viscosidade, densidade, tensão interfacial). O ângulo de contato sempre é medido no interior do fluido mais denso e quando menor que 90° , indica que o fluido L é molhante da superfície S em relação ao fluido G, enquanto ângulo maior que 90° indica que o fluido é não molhante da superfície S em relação ao fluido G (Figura 3) (FERREIRA, 2003). Resumidamente, em um sistema multifásico, o líquido molhante irá se espalhar sobre a superfície do material em contato e tende a ocupar os espaços porosos menores, enquanto o líquido não molhante não irá se espalhar sobre a superfície do material e geralmente tende a ocupar os espaços porosos maiores (NEWELL et al., 1995). É importante ressaltar também que quando o ângulo de contato for igual à zero, o fluido é dito perfeitamente molhante da sua superfície S em relação ao fluido G; e em caso de aquíferos, a água é dita perfeitamente molhante da superfície dos minerais em relação ao ar.



Figura 3: Definição de Molhabilidade com base no ângulo de contato (Fonte: Modificado de <http://www.hidroplan.com.br> – Curso de Comportamento de Contaminantes Orgânicos em Meio Ambiente Subterrâneo).

Na zona não-saturada, onde o ar, a água e o LNAPL estão presentes, a água em geral é o fluido molhante. No entanto, quando se tem a presença somente do LNAPL e do ar, o LNAPL será o fluido molhante. Já em zonas saturadas, com presença apenas de água e LNAPL, esse passa a ser não molhante (NEWELL et al., 1995; FERREIRA, 2003).

3.4.2. Capilaridade

A capilaridade deriva da tensão interfacial e da molhabilidade, e é a propriedade mais importante do fluxo multifásico (fluxo de 2 ou mais fluidos), pois demonstra a relação entre os 2 fluidos e define a capacidade do fluido em percolar no meio poroso em presença de outro fluido. À medida que um fluido molhante invade o espaço de um não molhante, ele desloca o não molhante, criando uma pressão no não molhante. A pressão capilar é resultado dessa diferença de pressão criada na interface entre o fluido molhante e o não molhante (NEWELL et al., 1995). A pressão capilar é representada pela propensão do meio poroso em atrair o fluido molhante e repelir o fluido não molhante (BEAR, 1972).

A pressão capilar pode ser definida segundo a Equação 4, conhecida como Equação de Young.

$$P_c = P_{nm} - P_m = \frac{2 \sigma \cos(\alpha)}{r} \quad (4)$$

- P_c = Pressão capilar;
 P_{nm} = Pressão fluido não molhante;
 P_m = Pressão fluido molhante;
 σ = Tensão interfacial;
 α = Ângulo de contato;
 r = Raio capilar.

Para fluidos perfeitamente molhantes como a água em relação ao aquífero (*Item 3.4.1.*), o ângulo de contato é igual a zero e a pressão capilar pode ser definida segundo a Equação 5.

$$P_c = \frac{2 \sigma}{r} \quad (5)$$

Portanto, a pressão capilar aumenta com aumento da tensão interfacial e com a diminuição do tamanho dos poros (menor o raio), o que pode ser evidenciado pela Equação de Young.

O meio ambiente subterrâneo possui poros e canais que podem ser comparados a tubos capilares (pequena dimensão). Esses poros de dimensões capilares fazem com que ocorra o fenômeno da ascensão capilar que pode ser demonstrado colocando-se um tubo de vidro (de diâmetro pequeno) em um recipiente com água (Figura 4) (FERREIRA, 2003).

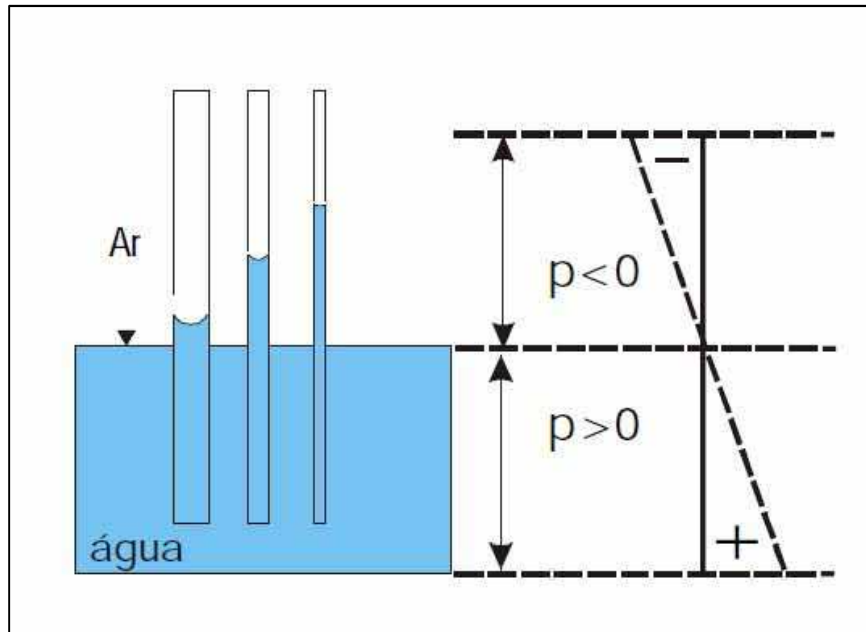


Figura 4: Ascensão da água em tubos capilares de diâmetros diferentes. P = Pressão. $P < 0$ corresponde a pressão menor que a pressão atmosférica (Fonte: FERREIRA, 2003).

A equação da ascensão capilar pode ser definida segundo a Equação 6.

$$h_c = \frac{2 \sigma \cos \alpha}{\rho g r} \quad (6)$$

- h_c = Altura da ascensão capilar;
- σ = Tensão interfacial entre os dois fluidos;
- α = Ângulo de contato com a superfície do tubo capilar;
- ρ = Densidade do líquido;
- g = Aceleração da gravidade
- r = Raio do tubo

Assim como a Equação 4, a altura da elevação capilar é diretamente proporcional à tensão interfacial e inversamente proporcional ao tamanho do raio dos poros.

Quando se pensa em tubos capilares como os da Figura 4, por exemplo, sabe-se que a capilaridade ocorre na direção vertical ascendente, mas no meio poroso, os tubos capilares estão ou não interconectados entre si (tubos capilares tortuosos), fazendo com que a capilaridade ocorra em todas as direções. Partindo desse pressuposto é intuitivo imaginar que para cada tipo de solo, se terá diferentes tamanhos da franja capilar (quanto menor o tamanho do poro, maior a altura capilar; e quanto maior o poro, menor a altura capilar). Portanto, em solos argilosos tem-se uma franja capilar mais elevada, enquanto em solos com presença de cascalhos e arenosos tem-se uma franja capilar menos elevada. A Tabela 5 mostra algumas alturas das franjas capilares para diferentes meios porosos.

Tabela 5: Altura capilar para diferentes meios porosos (Fonte: Ferreira, 2003; Fetter, 1999).

Material	Tamanho do grão (mm)	Altura capilar (cm)
Cascalho fino	2-5	2,5
Areia muito grossa	1-2	6,5
Areia grossa	0,5-1	13,5
Areia média	0,2-0,5	24,6
Areia fina	0,1-0,2	42,8
Areia muito fina	0,05-0,1	105,5
Silte	0,02-0,05	>200

Outra forma de visualizar a diferença das alturas capilares para diferentes tipos de solos é através da curva característica do solo (representação gráfica da distribuição de água em função da pressão capilar) (Figura 5).

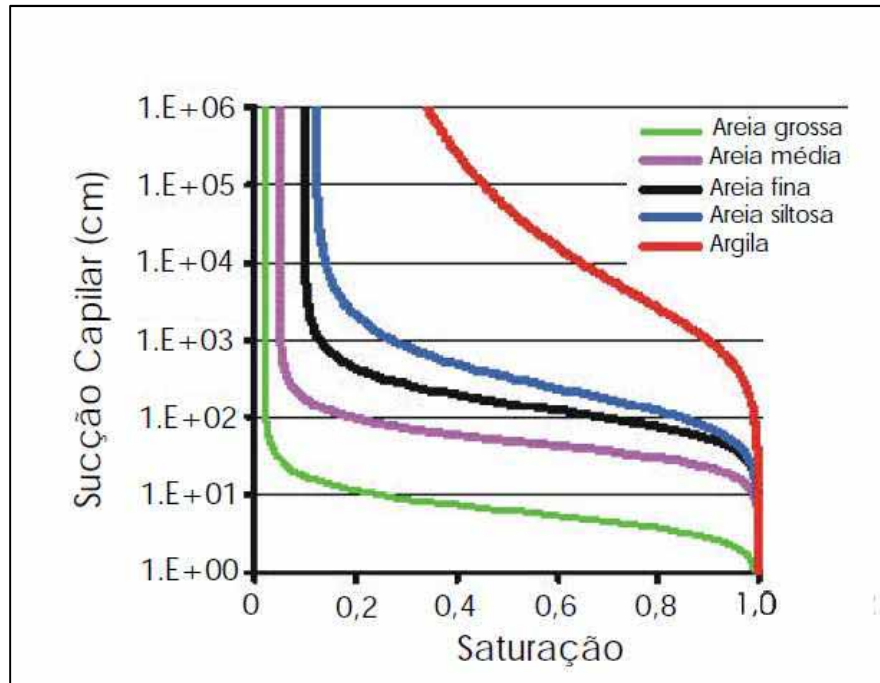


Figura 5: Curva característica de capilaridade para solos típicos. As curvas representam a distribuição dos tamanhos das gargantas dos poros (HUNTLEY, 2001 apud FERREIRA, 2003).

Como se pode observar na Figura 5, a curva para a argila (em vermelho) é a mais elevada, onde o topo da franja capilar situa-se entre os patamares de 100 e 1.000 cm, enquanto a curva para a areia grossa (em verde) é a menos elevada, onde o topo da franja capilar situa-se entre os patamares de 10 e 100 cm.

A curva característica de capilaridade é dada em função do grau de saturação com relação aos fluidos molhante e não molhante. Por exemplo, quando a água (fluido molhante) desloca o ar (fluido não molhante), a água tem vários caminhos para seguir, devido ao fato do meio poroso ter geometrias distintas, mas ela preferencialmente prefere os poros menores, pois a capilaridade é maior. Entretanto, o ar (fluido não molhante), sempre escolhe os poros maiores, pois a capilaridade é menor. Essa escolha de caminho se dá através da capilaridade, molhabilidade e pressão capilar.

3.4.3. Embebição e Drenagem

A variação sazonal do nível d'água é um fenômeno importante dentro de *Fluxo Multifásico*, afetando a fase livre e a residual. No processo denominado *Embebição*, que é caracterizado pela subida do nível d'água devido aos períodos de chuva, ocorre o deslocamento do fluido não molhante (LNAPL) pelo fluido molhante (água). Esse deslocamento pode gerar a formação de uma nova fase residual.

Quando o fluido molhante (água) passa pelo poro menor e chega à bifurcação entre outro poro menor e outro maior (Figura 6a), o fluido demora mais para invadir, pois está ampliando seu menisco (raio maior), ou seja, o raio do capilar está aumentando e a pressão diminuindo. Como foi ressaltado no item da *Capilaridade* (Item 3.4.2.), o fluido molhante preferencialmente busca os poros menores, pois a pressão capilar é maior. Sendo assim, o fluido molhante invade muito mais lentamente o poro maior (R2) (Figura 6b). Como o poro superior (R1) é menor, a pressão capilar gerada pela molhabilidade do fluido molhante vai ser favorável à invasão do poro menor. Portanto, o fluido molhante diminui um pouco seu deslocamento no final do R1 até se unir com o fluido do R2, se coalescendo (junção de partes que se encontravam separadas) e avançando novamente através dos poros (Figura 6c). Quando isso acontece, a água desloca o NAPL sem gerar fase residual.

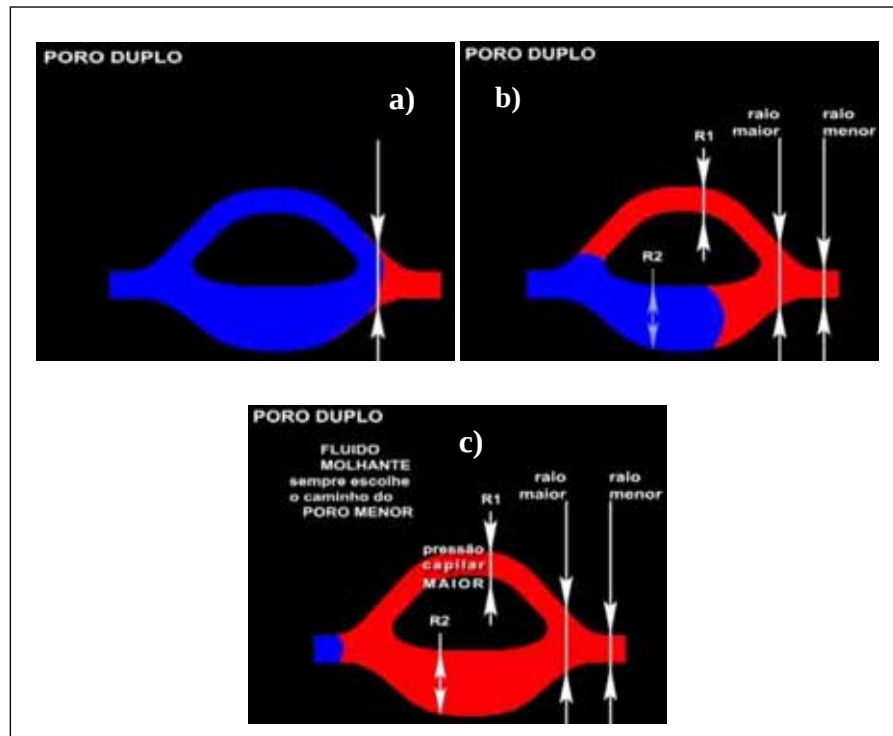


Figura 6: Processo de Embebição sem o trapeamento do fluido não molhante. O fluido molhante está em vermelho e o fluido não molhante em azul, fluxo é da direita para a esquerda. (Fonte: <http://www.hidroplan.com.br> – Curso de Comportamento de Contaminantes Orgânicos em Meio Ambiente Subterrâneo).

Entretanto, se a geometria do poro for irregular (instabilidade capilar), ao contrário da Figura 6 que apresenta estabilidade capilar, ocorrerá o trapeamento do fluido não molhante (LNAPL) na garganta do poro maior (Figura 7) (FERREIRA, 2003). Portanto, quem determina a formação de fase residual dentro do fenômeno da *Embebição* é a geometria dos poros e a tensão interfacial entre eles.

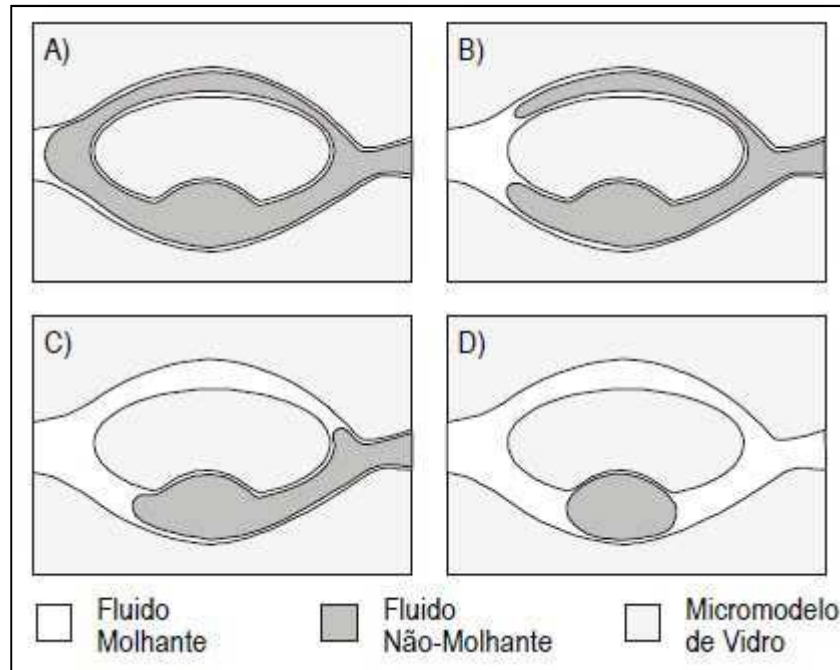


Figura 7: Processo de Embebição com o trapeamento do fluido não molhante. Fluxo é da esquerda para a direita. (Fonte: CHATZIS E DULLIEN, 1983 apud in FERREIRA, 2003).

Quando o fluido molhante desloca o fluido não molhante em um tubo com diâmetro não uniforme, pode ocorrer o fenômeno de *snap off* (desligamento, ou seja, quando se desconecta a fase livre). Isso ocorre, pois quando o fluido molhante chega à região onde o raio é maior, ele começa a invadir pela lateral do tubo e à medida que o raio vai ficando menor novamente, ele vai se desconectando (Figura 8a). Entretanto, em outra situação onde os raios tem uma diferença muito menor, onde o raio menor não é tão menor que o raio maior, à medida que o fluido molhante avança, ele vai deslocando o fluido não molhante sem que este último se desconecte (o fluido não molhante pode ser completamente deslocado) (Figura 8b). Mais uma vez, é importante ressaltar que o que define a formação de fase residual é a geometria dos poros (CHATZIS, 1983; FERREIRA, 2003).

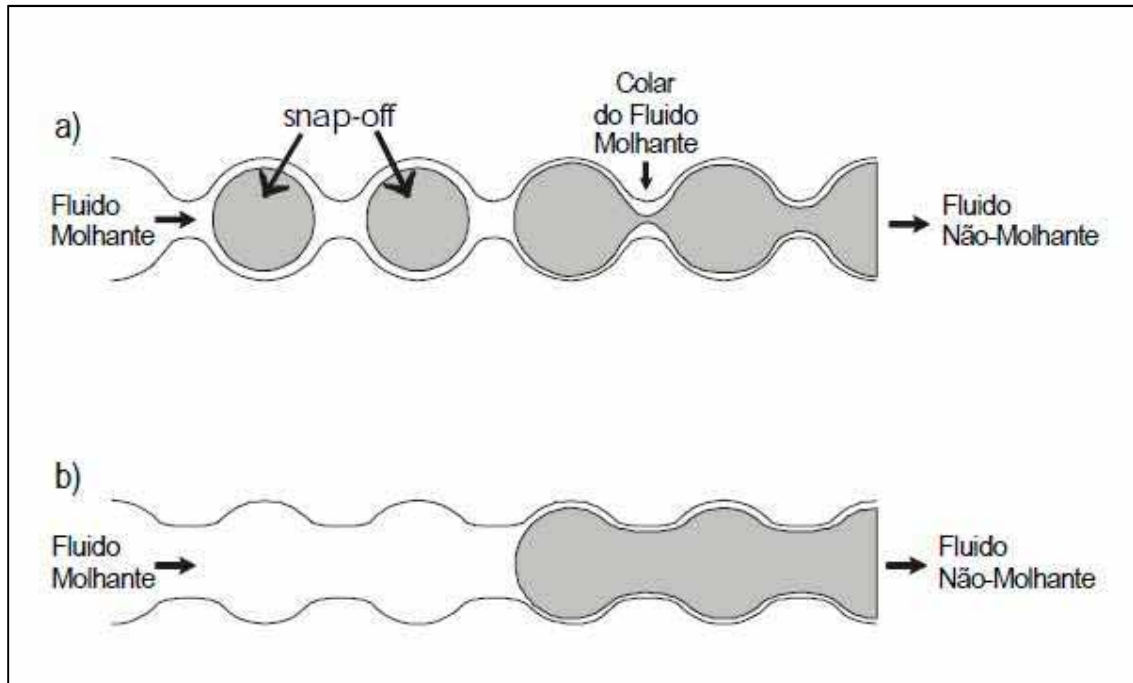


Figura 8: Efeito da variação do poro sobre o trapeamento do fluido não molhante em um tubo com diâmetro não uniforme. (a) Variação grande do raio dos poros. (b) Variação pequena do raio dos poros (Fonte: FERREIRA, 2003; CHATZIS et al., 1983).

No processo inverso, denominado *Drenagem*, que é o que ocorre quando há a descida do nível d'água devido a períodos de estiagem, ocorre o deslocamento do fluido molhante (água) pelo fluido não molhante (LNAPL). Quando o nível d'água desce, a fase residual pode ser remobilizada, aumentando a fase livre novamente. O processo de remobilização, em alguns casos pode ser confundido com um novo vazamento. Por isso, é fundamental o monitoramento constante ao longo do ano (pegando as estações chuvosas e secas) do nível d'água em áreas contaminadas e através dela saberá se existe ou não a remobilização da fase livre de produto (OLIVEIRA, 1992).

Durante a drenagem, quando o fluido não molhante passa pelo poro menor e chega à bifurcação entre o poro menor e outro maior (Figura 9a), o fluido não molhante invade o poro maior, pois oferece menor resistência (Figura 9b). Sendo assim, o fluido não molhante passará pelo poro maior, até o próximo poro, trapeando totalmente o fluido molhante no menor poro, formando-se o que se chama de água imóvel ou irreduzível (Figura 9c) (FERREIRA, 2003).

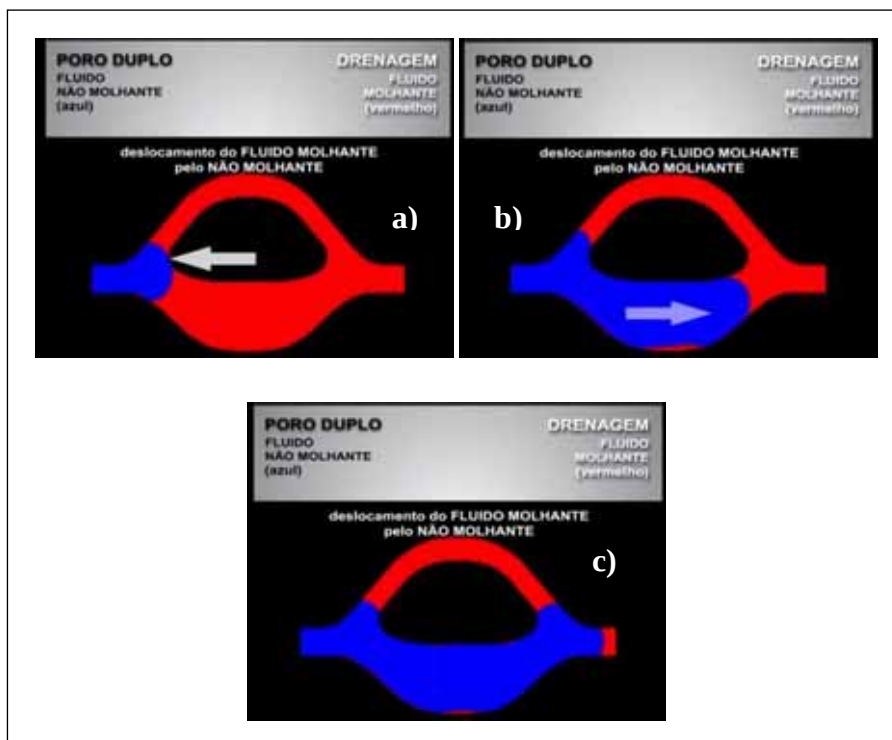


Figura 9: Trapeamento do fluido molhante durante o processo de Drenagem. O fluido molhante está em vermelho e o fluido não molhante em azul, fluxo é da esquerda para a direita. (Fonte: <http://www.hidroplan.com.br> – Curso de Comportamento de Contaminantes Orgânicos em Meio Ambiente Subterrâneo).

3.4.4. Efeito do etanol na distribuição de fases

O etanol é um surfactante que afeta a tensão interfacial entre a água e a gasolina. Além de ser completamente miscível com a água, é miscível na gasolina, causando tanto um aumento da solubilidade dos hidrocarbonetos em água, quanto aumentando a presença de água dissolvida dentro do hidrocarboneto, o que o classifica como co-solvente. Segundo Oliveira (1997), quando o etanol entra em contato (por difusão) com a fase residual (presa por capilaridade) da gasolina, ele deixa uma maior concentração de etanol nessa parte, enquanto que as partes mais distais apresentam uma menor concentração por não ter tido um contato direto. Portanto, a presença do etanol na gasolina permite que mais água se dissolva, alterando-se assim a tensão interfacial entre a água e a gasolina. Essa diminuição na tensão interfacial facilita a entrada do contaminante em poros muito pequenos (nos quais a gasolina pura não poderia entrar), fazendo-o fluir em direção do co-solvente.

Este particionamento de etanol dentro das fases de água e da gasolina é descrito pelo diagrama ternário (na verdade é um diagrama pseudoternário, pois a gasolina é uma mistura de compostos, mas considera-se como sendo um único composto) (Figura 10), pois ele ajuda a entender a variação da tensão interfacial em presença de um co-solvente.

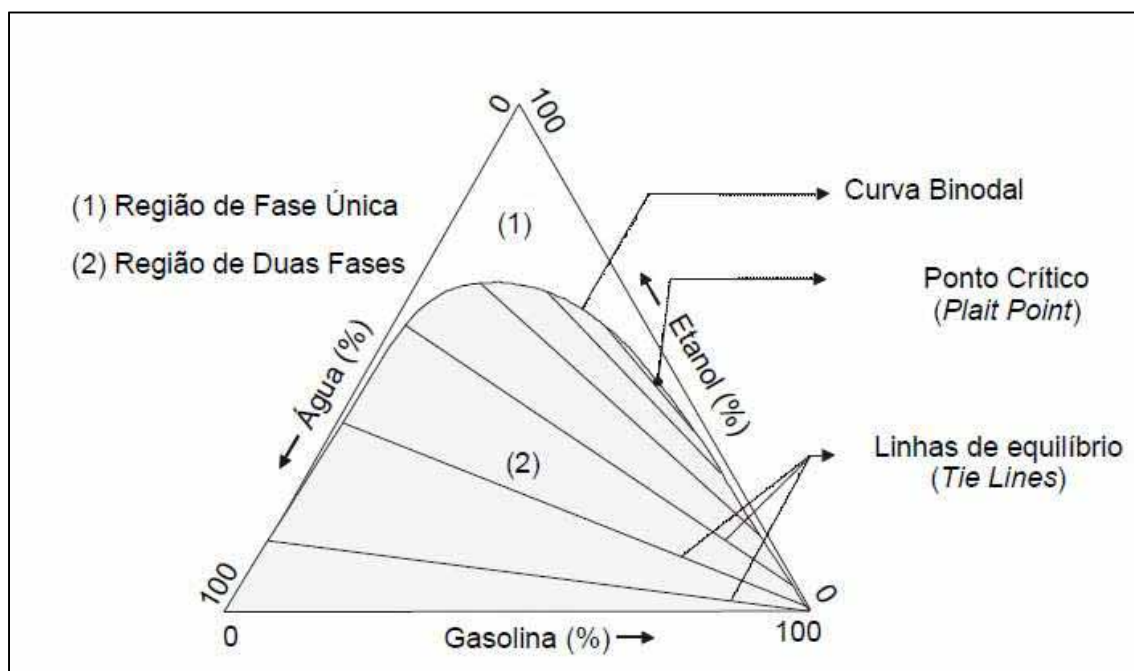


Figura 10: Diagrama Ternário (OLIVEIRA, 1997).

Cada vértice do diagrama é composto por água, etanol e gasolina e representa 100% da concentração do componente. A linha em forma de parábola (ou curva) que se forma dentro do diagrama é denominada de curva binodal, pois essa curva separa duas fases (região cinza onde os componentes existem como duas fases separadas; e a região branca onde os componentes existem como uma fase única). As linhas de equilíbrio, ou também conhecida como linha binodal, une dois pontos qualquer entre duas fases, onde possuem a mesma composição ao longo da linha, mas sofrendo alteração no volume de ambas as fases (composição da fase rica em água sobre o lado esquerdo da região de duas fases, enquanto a fase rica em gasolina sobre o lado direito da região de duas fases). Partindo da linha que separa água pura de gasolina pura (linha horizontal do gráfico ternário), à medida que se coloca etanol, as linhas de equilíbrio vão se dirigindo ao ponto triplo (crítico), onde a composição das duas fases é a mesma, formando uma única fase. (FERREIRA, 2003;

OLIVEIRA, 1997). À medida que as linhas se aproximam do ponto triplo, a tensão interfacial já está decrescendo e quando a composição é a mesma (ponto triplo), a tensão interfacial é zero.

Oliveira (1997) também mostrou a variação da tensão interfacial em função da fração molar de etanol na fase aquosa no sistema pseudoternário Água-Etanol-Gasolina (Figura 11).

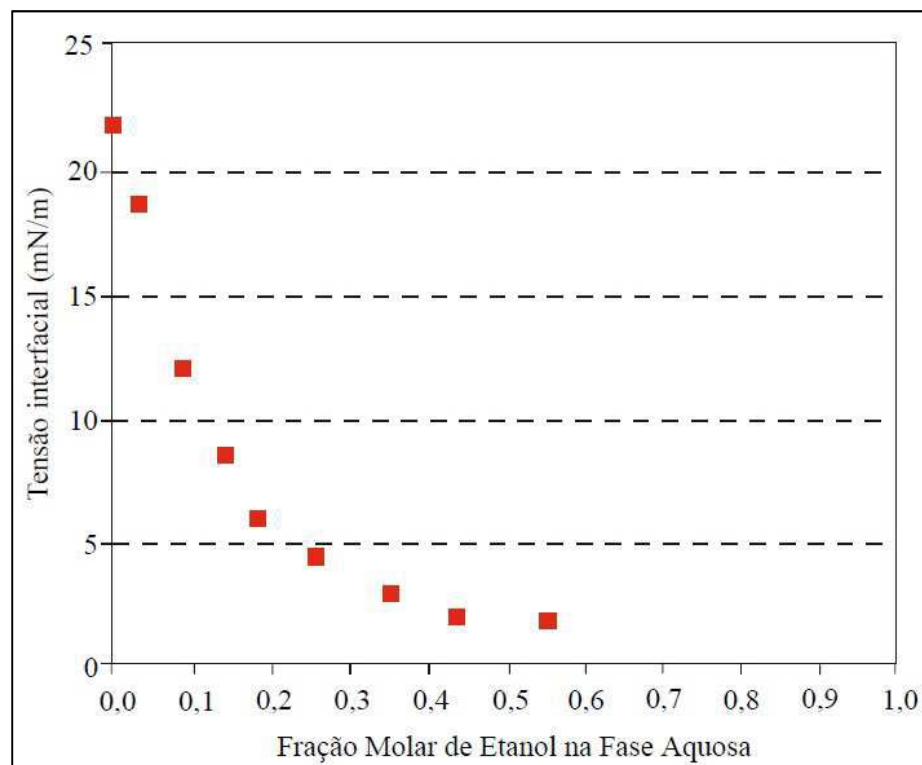


Figura 11: Variação da tensão interfacial em função da fração molar de etanol na fase aquosa no sistema pseudoternário gasolina-água-etanol (OLIVEIRA, 1997).

Assim, a tensão interfacial do sistema apresentou uma diminuição significativa com 20% de etanol, de praticamente 22 mN/m para 3 mN/m. A tensão interfacial no começo do experimento era de aproximadamente 22 mN/m, sem etanol, passando para aproximadamente 1 mN/m com 55% de etanol (redução de 95% da tensão interfacial) (OLIVEIRA, 1997).

4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

4.1. Localização

A área de estudo está situada na porção leste do município de Rio Claro, na Floresta Estadual Edmundo Navarro de Andrade (FEENA, popularmente conhecido como Horto Florestal).

O município de Rio Claro localiza-se no centro do Estado de São Paulo. É circundado, num raio de aproximadamente 30 km, pelos municípios de Corumbataí e Leme, a norte, Piracicaba e Iracemápolis, a sul, Araras e Santa Gertrudes, a leste, Ipeúna e Itirapina, a oeste. A cidade de Rio Claro dista 180 km da capital paulista, com ligação pelas Rodovias Bandeirantes, Anhanguera e Washington Luiz.

Ocupando uma região de predominantemente florestal, a área de pesquisa estende-se por cerca de 700 m² e está localizada entre as coordenadas UTM norte-sul 7519400 - 7519480 e leste-oeste 240240 – 240320 (Figura 12).

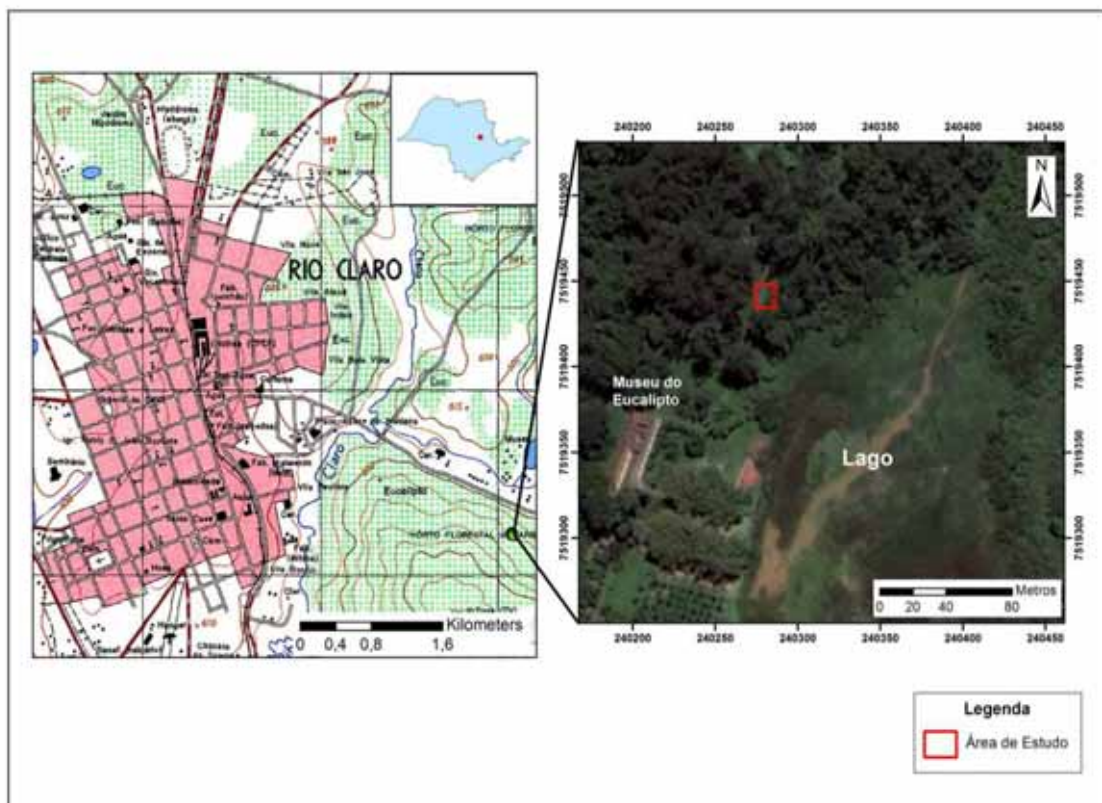


Figura 12: Localização da área de estudo.

4.2. Aspectos Climáticos

O clima da região mostra duas estações bem definidas, com inverno seco, de abril a setembro, presenciando-se poucos dias de chuva, num total de 180 a 200 mm e temperatura média de 17⁰C; e verões quentes e chuvosos, de outubro a março, com períodos longos de chuva e uma temperatura média de 22⁰C. Com isso, pode ser considerado como clima tropical alternando seco e úmido, que é controlado por massas tropicais e equatoriais (MONTEIRO, 1973; TROPMAIR, 1992).

Utilizando-se os dados de pluviometria e temperatura fornecidos pelo Centro de Análise e Planejamento Ambiental (CEAPLA) de Rio Claro/SP, se pode confirmar essas precipitações e temperaturas (Figuras 13). A precipitação máxima registrada nos últimos dois anos pelo CEAPLA ocorreu no ano de 2012, no mês de janeiro (362,4 mm) e a mínima em agosto (0,0 mm), do mesmo ano.

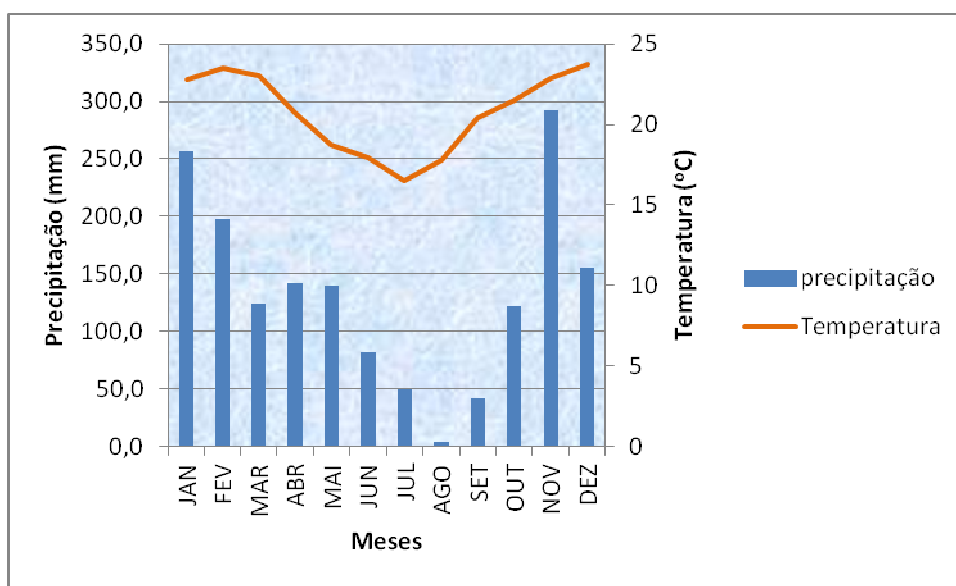


Figura 13: Dados pluviométricos do ano de 2013 (Fonte: CEAPLA – Rio Claro/SP).

Segundo a classificação climática de Koeppen, baseada em dados mensais pluviométricos e termométricos, o clima no município de Rio Claro/SP possui a classificação **Cwa**, com chuvas no verão e seca no inverno, com a temperatura média do mês mais quente superior a 22°C (TROPMAIR, 2012).

4.3. Hidrografia

A área alvo está inserida na bacia hidrográfica do Rio Corumbataí, mais precisamente na sub-bacia do Ribeirão Claro, que ocupa uma área de aproximadamente 280 km² e abrange parte dos municípios de Araras, Corumbataí, Rio Claro e Santa Gertrudes, estendendo-se desde a Serra de Analândia em direção à Depressão Periférica Paulista.

A drenagem principal na região é o Rio Corumbataí, que manifesta vales abertos, geralmente pouco profundos acompanhados de caráter meandrante. Uns dos principais afluentes do Rio Corumbataí é o Ribeirão Claro, que corta a área de estudo e é responsável por parte do abastecimento de água do município (Figura 14). Existem outros afluentes na área de estudo, tais como o córrego Ibitinga, Santo Antônio e Lavapés, cujas nascentes estão localizadas em áreas onde predominam algumas culturas, tais como a da cana-de-açúcar e tem-se a presença de algumas pequenas propriedades rurais. Em função das culturas de plantio e das propriedades rurais, no alto curso desses afluentes, se observam a escassez ou mesmo ausência da mata ciliar de suas margens, o que acarreta um intenso processo de assoreamento no lago da FEENA, que fica ao lado da área de estudo. (REIS et al., 2005; TROPMAIR, 1992; CUNHA, 1998).

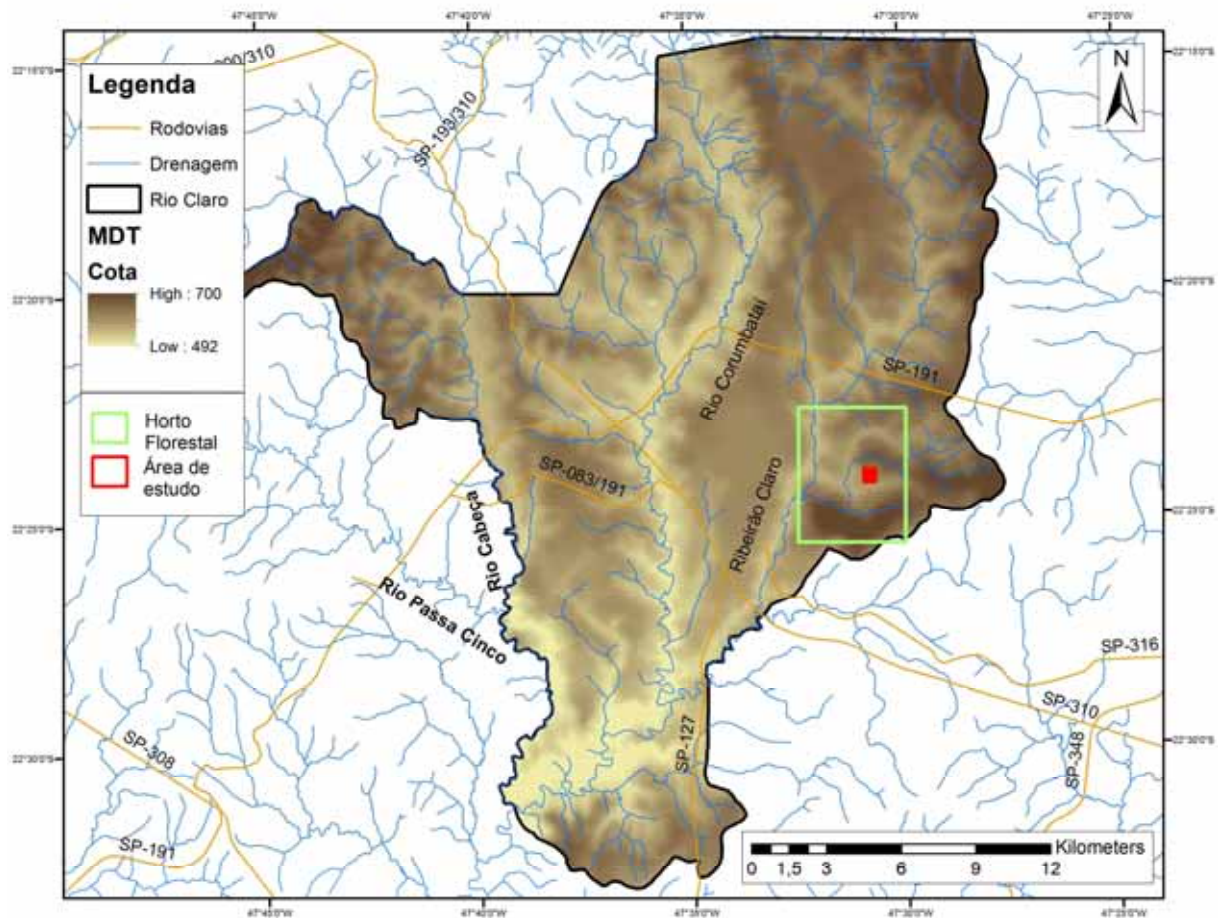


Figura 14: Modelo Digital do Terreno (MDT) da área de estudo as principais redes de drenagem e rodovias.

4.4. Contexto Geomorfológico

A área de estudo se situa na Depressão Periférica Paulista (ALMEIDA, 1964). A Depressão Periférica constitui-se principalmente de arenitos, podendo aparecer manchas de siltes e argilas. Esta unidade geomorfológica possui relevo com formas onduladas ou tabuliformes, destacando-se os morros testemunhos e pequenas cuestas. É uma área constituída por terrenos fracamente dissecados, de topos tabulares, resultantes do processo erosivo a que foram submetidos. Tem sua evolução morfogenética associada ao trabalho erosivo dos rios e águas das chuvas, nas bordas de uma bacia de sedimentação, configurando uma unidade de relevo comprimida entre o Planalto Atlântico a leste e as Cuestas Basálticas a oeste (Figura 15).

(Argissolo Vermelho Eutrófico, Cambissolo Háplico, Latossolo Vermelho, Gleissolo e Neossolo Litólico). A área de estudo se situa nesse setor, dentro da área definida como Latossolo Vermelho.

As formações Rio Claro e Pirambóia são constituídas por arenitos, e a Formação Corumbataí por siltitos e argilitos. Portanto, como se observam a ocorrências destas formações no setor norte da área, os solos são mais grosseiros, devido ao seu material de origem.

Já no setor sul ocorre a Formação Serra Geral, que é constituída por basaltos e diábasios intrusivos, o que caracteriza ocorrência de solos mais finos (textura argilosa). Por apresentar as características citadas acima e por ter uma declividade mais acentuada que o setor norte e processos geológicos resultantes no relevo, tais como a presença bem marcada de falhas, podem ser fatores para justificar a maior heterogeneidade.

As formações geológicas citadas neste item serão descritas com maior detalhe no *Item 4.6.*

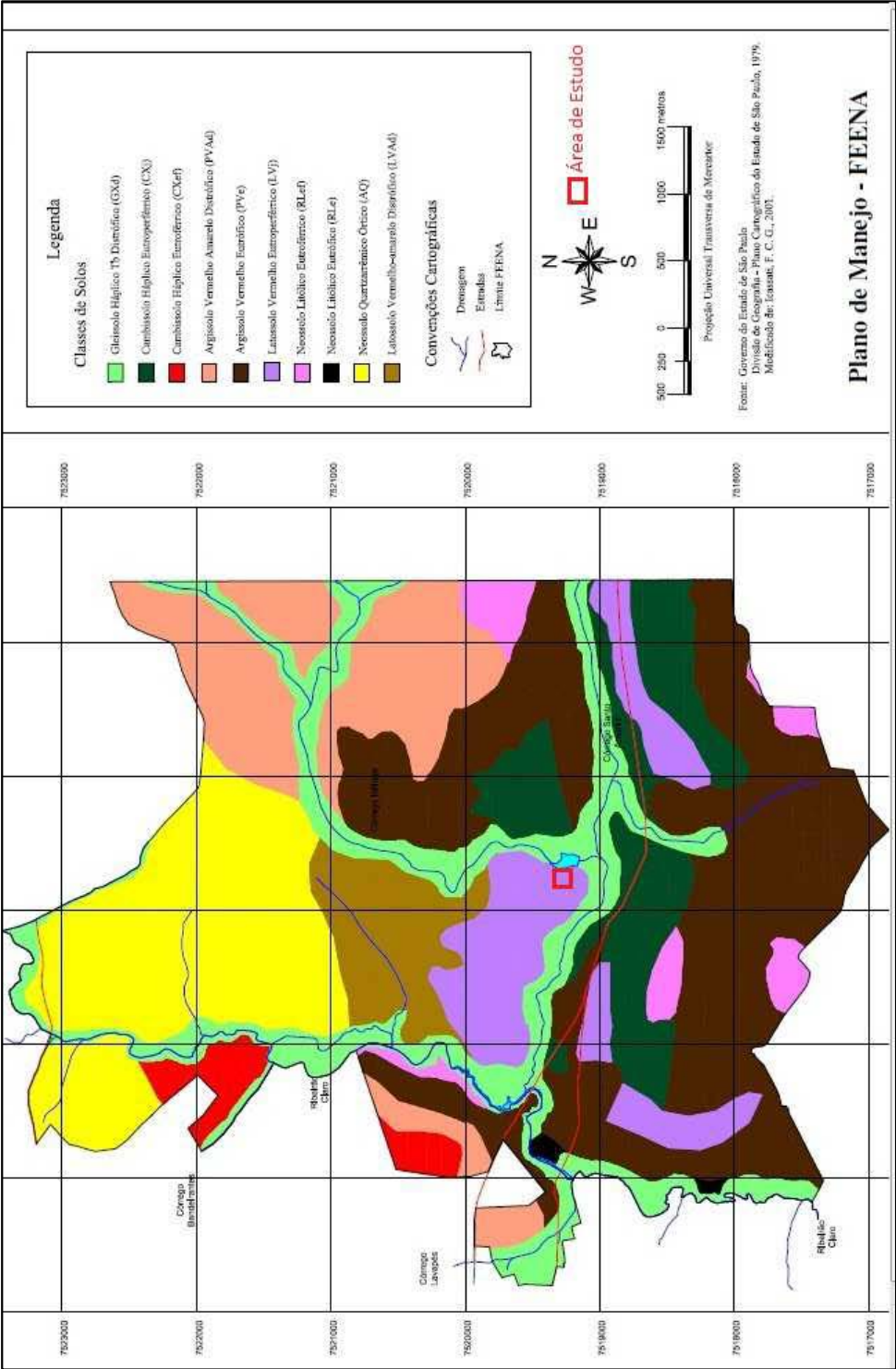


Figura 16: Mapa Pedológico com as unidades principais de solos (Fonte: Modificado pelo autor, de REIS et al., 2005).

4.6. Contexto Geológico

As unidades geológicas da Bacia Sedimentar do Paraná que afloram na área de estudo são representadas por rochas sedimentares e ígneas, de idade paleozoica (Formação Irati e Formação Corumbataí), mesozoica (Formação Pirambóia, Formação Botucatu e Formação Serra Geral), cenozoica e depósitos sedimentares recentes, de idade cenozoica (Figura 17).

GRUPO PASSA DOIS

O grupo Passa Dois subdividi-se entre duas formações: Irati na base e Corumbataí em seu topo.

Formação Irati

Subdivide-se em Membros Taquaral (base) e Assistência (topo). O Membro Taquaral é constituído por folhelhos cinza escuro a claro e siltitos (SCHNEIDER et al., 1974). Segundo Schneider (1974), restos de peixes, de crustáceos do gênero *Clarkecaris* e da Flora *Dadoxylon* são os fósseis mais comumente encontrados. O Membro Assistência, por sua vez, é constituído por folhelhos pretos betuminosos geralmente associados a calcários dolomíticos. Os fósseis característicos deste membro são os répteis *Mesosaurus brasiliensis* e *Stereosaurus tumidum*, além de restos de peixes, vegetais, carapaças de crustáceos e palinórfos considerados menos comuns (SCHNEIDER, 1974). Esses litótipos foram depositados em um ambiente misto de laguna e plataforma (PERINOTTO & ZAINÉ, 2008).

Formação Corumbataí

É constituída por siltitos contendo lentes de arenitos finos, argilitos, siltitos, arenitos finos, níveis de calcários dolomíticos e por coquinas. Ostracodes, restos de peixes, restos de vegetais e palinórfos são fósseis encontrados na Formação Corumbataí (SCHNEIDER, 1974). Segundo Perinotto & Zaine (2008) esses litótipos foram depositados em ambiente continental (lacustre) e misto (planície de maré).

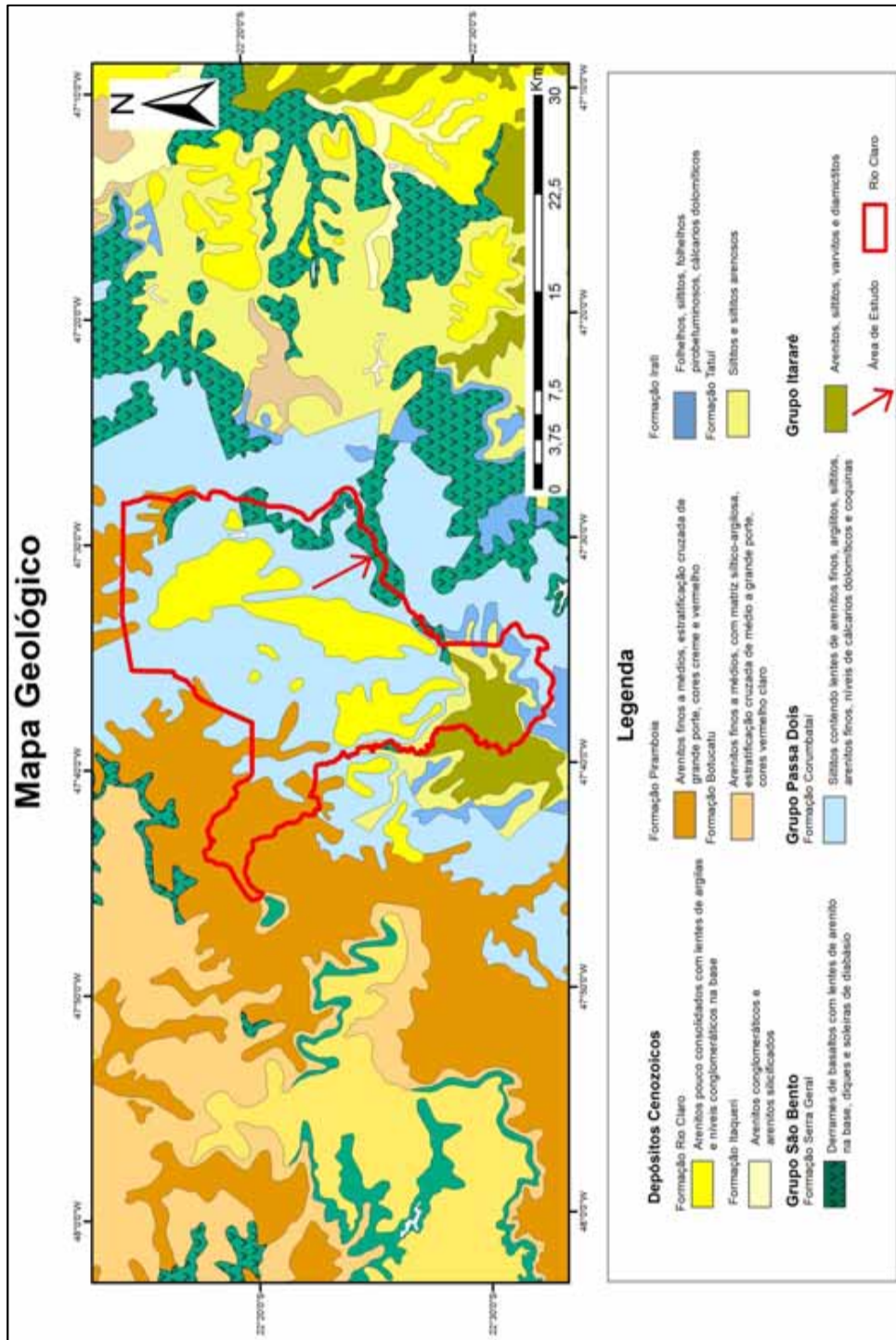


Figura 17: Mapa Geológico do município de Rio Claro e adjacências.

GRUPO SÃO BENTO

O grupo São Bento subdivide-se em três unidades representadas, da base para o topo, pelas formações Pirambóia, Botucatu (formação não presente na área de estudo) e Serra Geral.

Formação Pirambóia

É representada por arenitos esbranquiçados, amarelados e avermelhados com grãos subarredondados e esféricos, intercalados frequentemente por camadas tabulares de arenitos siltosos ou siltitos arenosos, além de esparsos níveis de lamitos (CAETANO-CHANG, 1997). Os arenitos são marcados por estratificações cruzadas, acanaladas ou planares, de médio e grande porte, formadas por dunas eólicas, e estratificações plano-paralelas, em geral formadas pela migração de ôndulas eólicas em interdunas secas e *sandsheets* (CAETANO-CHANG, 1997). Os arenitos siltosos e siltitos arenosos constituem camadas de aspecto maciço, intensamente bioturbadas, resultantes de deposição em interdunas úmidas, geralmente associadas à ingressão de águas fluviais de inundação, ou mesmo de *wadis*, em clara interação flúvio-eólica (CAETANO-CHANG, 1997). A paleontologia representativa da Formação Pirambóia é dada por conchostráceos, ostracodes e restos vegetais (SCHNEIDER, 1974). Na área da sub-bacia do rio Pardo ocorre apenas em sub-superfície, mas apresenta grande importância por constituir, junto com a Formação Botucatu, o Sistema Aquífero Guarani.

Formação Serra Geral

Compreende uma grande sucessão de derrames basálticos, contendo lentes de arenito na base (arenitos *intertrap*), diques e soleiras. As lavas basálticas são de composição toleítica, textura afanítica e coloração cinza a preto. É resultado principalmente de vulcanismo fissural iniciado quando ainda ocorria a sedimentação da Formação Botucatu (SCHNEIDER, 1974). Segundo Ernesto et al. (1999), as soleiras de diabásio aflorantes no estado de São Paulo apresentam idades variando de 132 Ma. a 130 Ma.

DEPÓSITOS CENOZOICOS

São depósitos em terraços suspensos, cascalheiras e aluviões pré-atuais, e depósitos recentes de encostas e associados às calhas atuais, que constituem coberturas coluvionares e aluvionares, respectivamente.

Depósitos Aluviais

São constituídos por areias e argilas, níveis de cimentação limonítica e cascalheiras (conglomerados na base).

Depósitos Coluviais

São constituídos por areias, siltes e argilas, frequentemente com grânulos e seixos associados; contêm cascalhos de limonita e quartzo na base.

4.7. Contexto Hidrogeológico

Segundo o DAEE (1981), a cidade de Rio Claro/SP está assentada sobre os grupos Passa Dois e Tubarão, rochas intrusivas básicas e sedimentos da Formação Rio Claro. Os sistemas aquíferos que ocorrem e são importantes na área de estudo e suas adjacências, têm suas áreas de exposição no estado de São Paulo apresentadas na Figura 18. Cada sistema aquífero possui naturezas distintas, tanto no que se refere à dinâmica de fluxo quanto em sua distribuição e características hidráulicas.

O Sistema Aquífero Tubarão é aflorante na região de Casa Branca, Itapetininga, Itu e Itararé, e sua espessura varia, atingindo valores de até 800 metros. É constituído por sedimentos depositados em ambientes glacial, continental e marinho. As litologias encontradas são: siltitos, argilitos, folhelhos, diamictitos, arenitos muito finos a conglomeráticos e ritmitos. Essa unidade é caracterizada por apresentar uma produtividade baixa, com vazões geralmente, abaixo de 10 m³/h (IRITANI & EZAKI, 2009).

O Sistema Aquicluda Passa Dois separa os Aquíferos Tubarão e Guarani. Assim como o Sistema Aquífero Tubarão, também é constituído por sedimentos depositados em ambiente marinho. As litologias encontradas são: folhelhos, siltitos, argilitos, calcários e dolomitos que ocorrem como camadas com diferentes espessuras, às vezes, ritmicamente intercaladas. Esta

unidade ainda é pouco estudada, pois seu fornecimento de água é baixo, fazendo com que seja uma unidade pouco explorada (IRITANI & EZAKI, 2009).

O Sistema Aquífero Diabásio é formado no mesmo evento geológico que o Sistema Aquífero Serra Geral, e é constituído por rochas ígneas intrusivas (diabásio). É um aquífero do tipo fissural. Essa unidade é caracterizada por apresentar uma produtividade baixa, com vazões geralmente, abaixo de $12 \text{ m}^3/\text{h}$ (IRITANI & EZAKI, 2009).

O Aquífero Rio Claro é um aquífero livre, pouco profundo, e é constituído por arenitos da Formação Rio Claro, intercalado com finas camadas argilosas. Abaixo desse aquífero, em algumas partes do município de Rio Claro, encontra-se a Formação Corumbataí, composta pelos siltitos e argilitos. Este sistema possui espessuras pouco expressivas, aproximadamente 30 metros. Essa unidade apresenta uma vazão entre $5 \text{ m}^3/\text{h}$ e $25 \text{ m}^3/\text{h}$ (OLIVA, 2006).

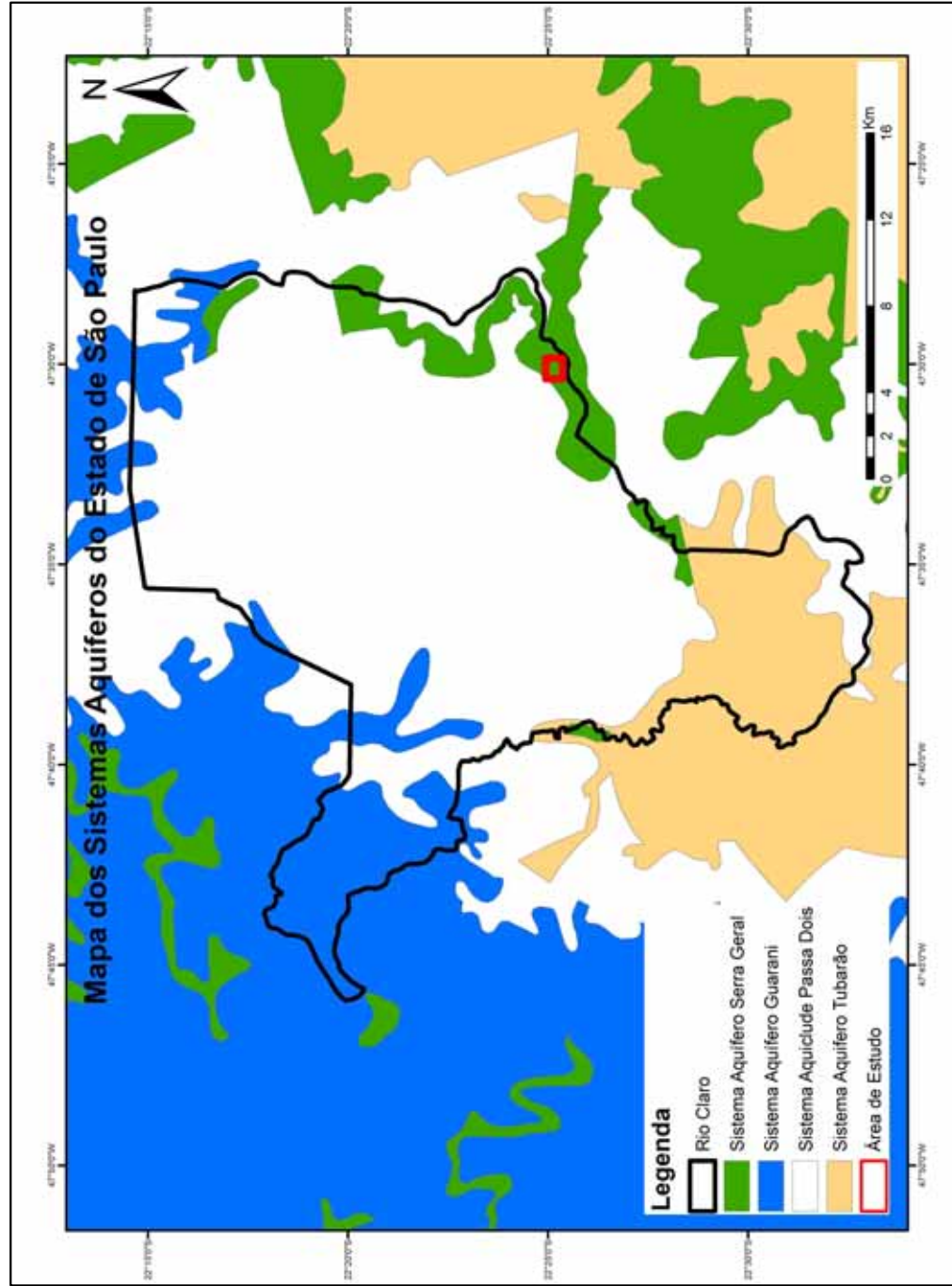


Figura 18: Mapa dos Sistemas Aquíferos do Estado de São Paulo.

5. METODOLOGIA E ETAPAS DE TRABALHO

5.1. Caracterização do Substrato Geológico Local

5.1.1. Descrição Pedológica

Com o objetivo de identificar e caracterizar em detalhe os horizontes existentes no local foi realizado uma escavação (trincheira) com profundidade perto do nível d’água (~2,50m) (Figura 19).

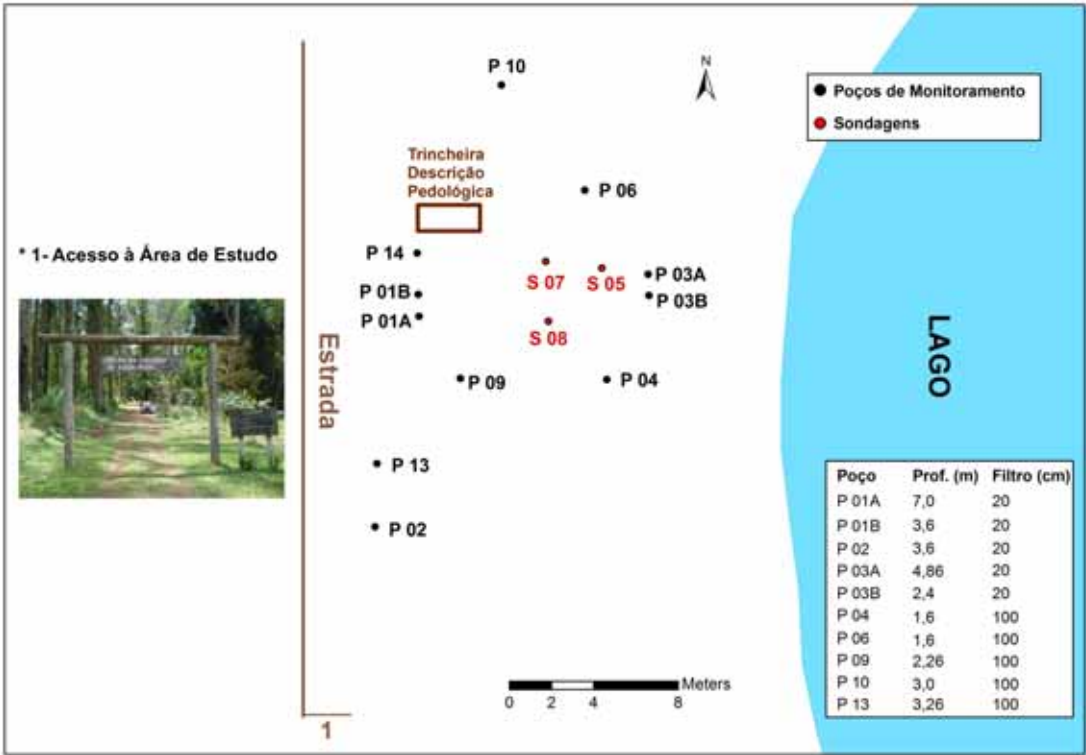


Figura 19: Localização da trincheira na área de estudo.

As dimensões da trincheira foram de 3m x 1,5m, totalizando aproximadamente 11 m³ (Figura 20).



Figura 20: Escavação de trincheira para caracterizar os horizontes existentes na área.

A descrição pedológica foi realizada com o auxílio da pedóloga Sheila A.C. Furquim, do laboratório de Geologia Ambiental e Ciências do Solo, da UNIFESP – Diadema/SP. A caracterização foi feita delimitando os horizontes, a transição entre os horizontes, a espessura de cada camada, cor, textura, estrutura e a consistência, de acordo com o Manual de Descrição e Coleta de Solo no Campo (SANTOS et al., 2005). Coletaram-se também amostras deformadas de solo de cada horizonte para realizar ensaios de *granulometria conjunta*.

5.1.2. Coleta de amostras de solo deformadas e indeformadas

Essa etapa de coleta das amostras deformadas e indeformadas teve o objetivo, entre outros fins, de realizar em laboratório, os ensaios de granulometria conjunta, massa específica, densidade e porosidade.

Ao todo, foram coletadas 4 amostras indeformadas, que foram extraídas com o mínimo de perturbação possível, para preservar a estrutura do solo e condições de umidade, compactidade e consistência naturais. (Figura 21).



Figura 21: Coleta de amostra indeformada.

As amostras foram coletadas em dois locais diferentes da área (Figura 22) e em diferentes profundidades: 0,6; 1,30 e 2,00 metros no Local 1 e na profundidade de 0,6 metros no Local 2. Nessa mesma campanha e nas mesmas profundidades, foram coletadas amostras deformadas de solo.

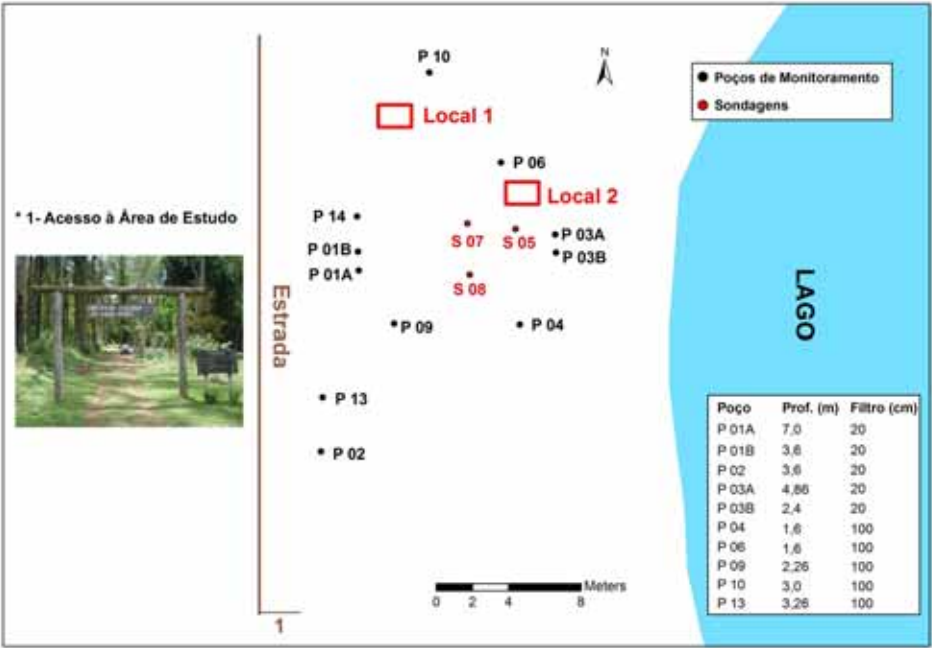


Figura 22: Localização das amostras indeformadas e deformadas coletadas (Local 1 e 2).

Depois de retirada a amostra indeformada de solo, a mesma foi impermeabilizada (Figura 23) para evitar a perda de umidade. Para isso, inicialmente cortou-se a amostra com faca formando arestas toscas. Em seguida, aplicaram-se três camadas de parafina, deixando cada camada esfriar e endurecer antes da aplicação da camada seguinte. Isso fornece uma proteção adequada para amostras com certa resistência, e que vão ser utilizadas dentro de poucos dias.



Figura 23: Impermeabilização da amostra indeformada.

5.1.2.1. Granulometria Conjunta

O ensaio de granulometria conjunta é utilizado para determinar a distribuição granulométrica do solo e envolve tanto a análise granulométrica por peneiramento quanto por sedimentação. Após a obtenção dos resultados, constrói-se a curva de distribuição granulométrica, a qual é importante na classificação (nomenclatura) de um solo (NOGUEIRA, 1998).

Os equipamentos e materiais utilizados neste ensaio são:

- ✓ Balança;
- ✓ Cápsulas de alumínio para determinação de umidade;
- ✓ Estufa (temperatura estável no intervalo de 105 a 110°C);
- ✓ Conjunto de Peneiras;

- ✓ Prato;
- ✓ Agitador de Peneiras;
- ✓ Dispensor com hélices metálicas e copo de alumínio;
- ✓ Proveta graduada de 1000 ml;
- ✓ Densímetro;
- ✓ Termômetro;
- ✓ Cronômetro.
- ✓ Solução defloculante (hexametáfosfato de sódio);
- ✓ Recipiente para secagem do material (solo);
- ✓ Água destilada.

Preparação da Amostra

Inicialmente, uma determinada quantidade de solo foi seca ao ar, desmanchando os sedimentos mais grossos para homogeneizar o material. Desse material, retirou-se uma quantidade de solo que foi colocado nas cápsulas de alumínio e levadas para a estufa, para determinação do teor de umidade, com um mínimo de 3 valores (Figura 24).



Figura 24: Cápsulas para determinação do teor de umidade.

Da quantidade de solo, uma porção de 60g foi separada e passada em uma peneira de abertura 2 mm (#10). No material menor que 2 mm foi acrescentado um volume de 125 mL de uma substância química defloculadora (hexametáfosfato de sódio), para evitar a agregação das partículas finas, e deixado em repouso por 24hs (Figura 25).



Figura 25: Amostras com defloculante.

Procedimento Experimental

Passado o tempo de repouso da amostra com defloculante, o material foi colocado em um dispersor elétrico e agitado por aproximadamente 15min e, em seguida, transferido para uma proveta. A transferência do material para a proveta foi realizada completando com água destilada até 1000 mL, pois é o volume útil do ensaio. Quando todo material já estava transferido, se fez a agitação para obter a mistura solo/água (Figura 26).



Figura 26: Proveta graduada com mistura solo/água.

Depois de feita a agitação que obteve a mistura solo/água, imediatamente começou-se as leituras através da utilização do densímetro, nos instantes de 30, 60 e 120s. Passado esses instantes, continuaram-se as leituras, nos instantes de 4, 8, 15 e 30 min do início da contagem do tempo. Por fim, se fez a leitura depois de 1, 2, 4, 8 e 24hs do início da contagem. A introdução e retirada do densímetro foi realizada de forma lenta para que não causasse queda de partículas (perturbação da mistura).

Ao lado da proveta, foi deixada outra proveta com água destilada, a fim de manter o termômetro e o densímetro durante os intervalos de tempo. Após a terceira leitura, anotou-se a temperatura da água destilada. Depois da terceira leitura, anotou-se a temperatura da água destilada a cada nova leitura na suspensão. Esse método é válido para locais onde a temperatura não permaneça constante.

Finalizando os procedimentos, todos os dados foram passados para planilhas no *Microsoft Office Excel*, que geram a curva granulométrica da amostra, permitindo a classificação do tipo de solo. Essas planilhas foram desenvolvidas por Miguel Alfaro Soto e Eliana Martins, do laboratório RAIH (Remediação de Áreas Impactadas por Hidrocarbonetos), segundo *Mecânicas dos Solos – Ensaio de Laboratório*, de João Baptista Nogueira.

5.1.2.2. Massa Específica dos Sólidos

A massa específica dos sólidos (ρ_s) é relação entre a massa e o volume de sólidos. A determinação da massa específica dos sólidos é importante para caracterizar o solo (índices físicos) (NOGUEIRA, 1998).

A Tabela 6 mostra os valores e intervalos de variação das massas específicas de alguns minerais.

Tabela 6: Massa Específica de diferentes minerais (Fonte: Modificado de NOGUEIRA, 1998).

Mineral	Massa Específica (g/cm ³)
Feldspato	2,590 - 2,900
Mica	2,700 - 3,200
Caulinita	2,600 - 2,650
Montmorilonita	2,500 - 2,800
Ilmenita	4,500 - 5,000
Magnetita	5,200
Goetita	4,400
Quartzo	2,650

Os equipamentos e materiais utilizados foram:

- ✓ Estufa (temperatura estável no intervalo de 105 a 110°C);
- ✓ Dispersor com hélices metálicas e copo de alumínio;
- ✓ Picnômetros calibrados, com volume útil de 500 ou 1000 cm³;
- ✓ Bomba de vácuo capaz de aplicar um vácuo para remoção do ar aderente às partículas do solo;
- ✓ Termômetro graduado;
- ✓ Balança;
- ✓ Cápsulas de alumínio;
- ✓ Funil e suporte.

Preparação da Amostra

Assim como no ensaio de *Granulometria Conjunta*, uma determinada quantidade de solo foi seca ao ar, desmanchando os sedimentos mais grossos para homogeneizar o material. Desse material, retirou-se uma quantidade de solo que foi colocado nas cápsulas de alumínio e levadas para a estufa, para determinação do teor de umidade, com um mínimo de 3 valores.

Após a homogeneização do material, separou-se 60 g de solo que foi colocado em uma vasilha e adicionado água destilada até todo material ficar submerso, deixando descansar por aproximadamente 24hs.

Procedimento Experimental

Passado o tempo de repouso da amostra, o material foi colocado no dispersor elétrico e agitado por aproximadamente 15min. Em seguida, o material foi transferido para o picnômetro, com auxílio de um funil. O volume do material transferido foi menor que a metade útil do picnômetro.

Quando todo o material já estava no picnômetro, tirou-se todo o ar contido neles, utilizando desaerador e colocou-se na geladeira por um período de 24 horas (Figura 27).



Figura 27: Desaeração das amostras.

Depois das 24 horas, tirou-se os picnômetros da geladeira e inseriu-se um termômetro para medir a temperatura da amostra. Essa etapa consiste no começo da leitura do ensaio. Feito isso, esquentou-se água a parte, em uma caneca, e colocou-se o picnômetro contendo a amostra nesta água, deixando-se em “banho-maria”. Esse procedimento foi realizado para subir a temperatura da amostra, pois deve estar dentro do limite de calibração do picnômetro. Caso o valor ultrapasse o limite de calibração, a amostra deverá ser resfriada até ficar dentro do limite.

Ao todo, foram realizadas cinco leituras a diferentes temperaturas (15; 17,5; 20; 22,5 e 25°C). Durante todo esse processo de leitura foi importante observar se a base do menisco da amostra com o picnômetro ficou no mesmo nível. E para cada nova leitura, enxugou-se a haste, acima da marca de referência, e o lado externo do picnômetro, determinando a massa do conjunto (picnômetro + sólidos + água).

Terminado o processo das leituras, colocaram-se as amostras em um recipiente de evaporação e levou-se para a estufa. Depois de secas, determinou-se a massa de sólidos.

Assim como no ensaio de *Granulometria Conjunta*, todos os dados que foram anotados em planilhas são passados para planilhas no *Microsoft Office Excel*, que geram os valores das massas específicas.

5.1.2.3. Densidade Aparente

A densidade aparente (ρ_d) é a relação entre a massa de solo seco em um dado volume de solo, incluindo os espaços porosos.

Para calcular a densidade aparente, retirou-se da amostra indeformada coletada em campo pequenas cápsulas anelares de metal. Com a utilização de uma faca e uma espátula foi retirado o excesso de solo, a fim de deixar a amostra de solo do tamanho das cápsulas anelares. Com um paquímetro, mediu-se a altura e o diâmetro do corpo de prova, determinando-se assim seu volume (V). Depois desta etapa, cápsula e o corpo de prova (cápsula com a amostra) foram pesados e levados para a estufa ($\sim 110^0$ C). No dia seguinte, os corpos de provas foram retirados da estufa e pesados para determinação da massa seca de cada um (M_s). A densidade aparente foi determinada pela Equação 7.

$$\rho_d = \frac{M_s}{V} \quad (7)$$

5.1.2.4. Porosidade

A porosidade (n) é uma propriedade física definida pela relação entre o volume de poros e o volume total de determinado material (TEIXEIRA et al., 2009). A porosidade foi obtida pelo índice de vazios (e) (Equação 8):

$$n = \frac{e}{1 + e} \quad (8)$$

O índice de vazios é expresso como um número (grandeza adimensional) e pode ser calculado de forma simples a partir da densidade real e da aparente pela Equação 9:

$$e = \frac{\rho_s}{\rho_d} - 1 \quad (9)$$

5.1.2.5. Grau de Saturação

O grau de saturação (S_w) de um solo é dado pela razão do volume de água pelo volume de vazios. É expresso em porcentagem e pode ser calculado através da Equação 10.

$$S_w = \frac{\rho_s w}{e \rho_w} \quad (10)$$

A massa específica da água (ρ_w) é considerada constante e igual a 1 g/cm³. O teor de umidade (w) de um solo é representado pela razão entre a massa da água contida num certo volume de solo e a massa da parte sólida existente neste mesmo volume (Equação 11).

$$w = \frac{M_w}{M_s} \cdot 100 \quad (11)$$

$$M_w = (M_{\text{úmida}} + M_{\text{cápsula}}) - (M_{\text{seca}} + M_{\text{cápsula}})$$

$$M_s = (M_{\text{seca}} + M_{\text{cápsula}}) - M_{\text{cápsula}}$$

5.2. Caracterização Hidrogeológica Local

5.2.1. Instalação dos Poços de Monitoramento

Foram instalados poços de monitoramento na área de pesquisa para acompanhar a variação do nível d'água, e assim gerar mapas potenciométricos e determinar as direções de fluxos, importantes, por exemplo, para o controle da taxa de migração das plumas de contaminação. Os poços de monitoramento também foram utilizados para obter amostras de água para realização de análises químicas e realizar ensaios hidráulicos da porção saturada do aquífero.

A perfuração dos poços de monitoramento foi realizada com sondas de perfuração do tipo *direct-push (powerprobe)* e com o apoio da CETESB. A distribuição espacial dos mesmos, juntamente com a topografia do terreno pode ser visualizada na Figura 28. O levantamento da topografia foi realizado com um teodolito. Esse foi instalado em um ponto da área de estudo e, a partir de suas visadas em pontos conhecidos (com coordenadas geográficas), com auxílio de uma régua numerada, se anotou os desníveis (descontando a altura do teodolito).

Em alguns pontos estratégicos, a fim de verificar existência de fluxo vertical foram construídos poços multiníveis, ou seja, com a seção filtrante em porções distintas do aquífero.

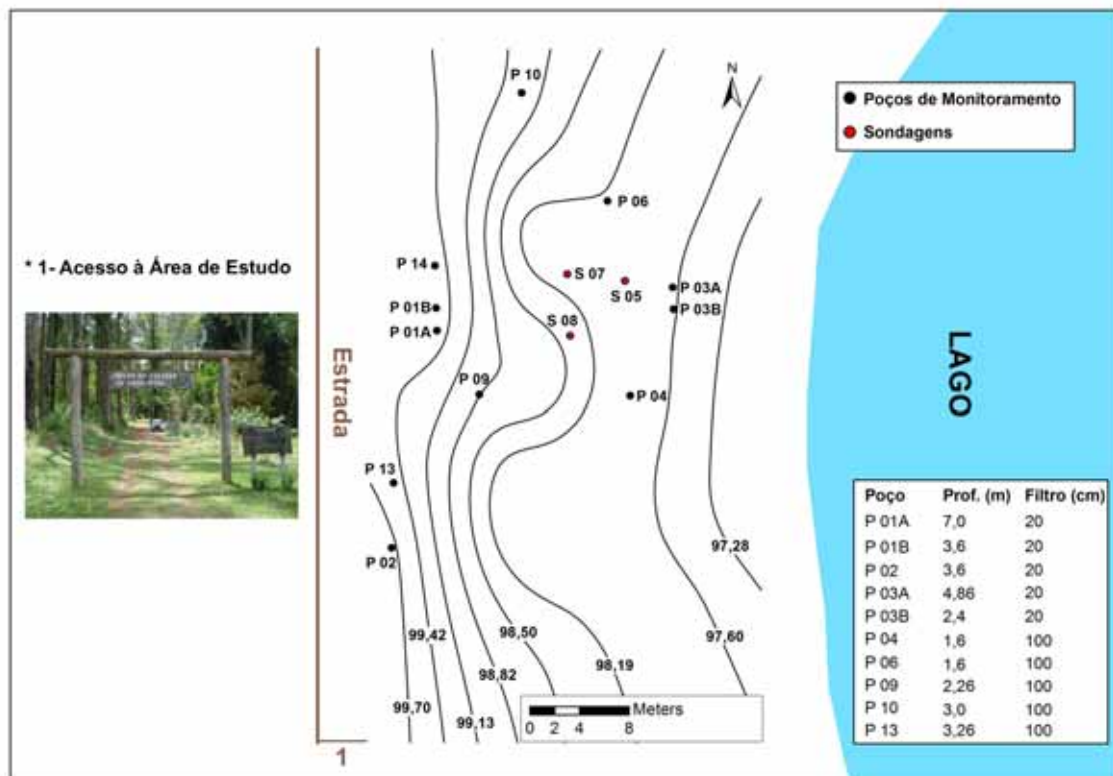


Figura 28: Distribuição espacial dos poços de monitoramento e desnível (em metros) do terreno.

5.2.2. Monitoramento do Nível d'água

O objetivo principal da construção e instalação dos poços de monitoramento na área foi para o monitoramento do nível d'água e definição do sentido de fluxo da água subterrânea. Assim, mensalmente monitorou-se o nível d'água para determinar a variação temporal da superfície potenciométrica.

Para realizar este procedimento, foi utilizado um medidor de nível d'água da marca Hidrosuprimentos, que mede a profundidade do nível d'água no poço de monitoramento. Após medir o nível d'água no poço de monitoramento, subtrai-se a tubulação do poço que excede o nível da superfície do terreno, para ter a cota altimétrica da superfície potenciométrica no interior do poço.

Os dados obtidos pelo monitoramento do nível d'água permite gerar mapas potenciométricos e determinar a direção de fluxo, para compreender as propriedades hidrodinâmicas do aquífero. O *software* utilizado para geração dos mapas potenciométricos foi o *Arcgis 10*.

5.2.3. Determinação da Condutividade Hidráulica na Zona Não Saturada

A determinação da condutividade hidráulica foi realizada em duas etapas, que estão descritas a seguir:

a - In situ

A etapa *in situ* foi realizada utilizando o Permeômetro de Guelph, modelo 2800, que é um permeômetro de carga constante que trabalha sob o princípio do Sifão de Mariotte (Figura 29), e permite determinar a condutividade hidráulica saturada, levando em consideração o efeito do fluxo não saturado.

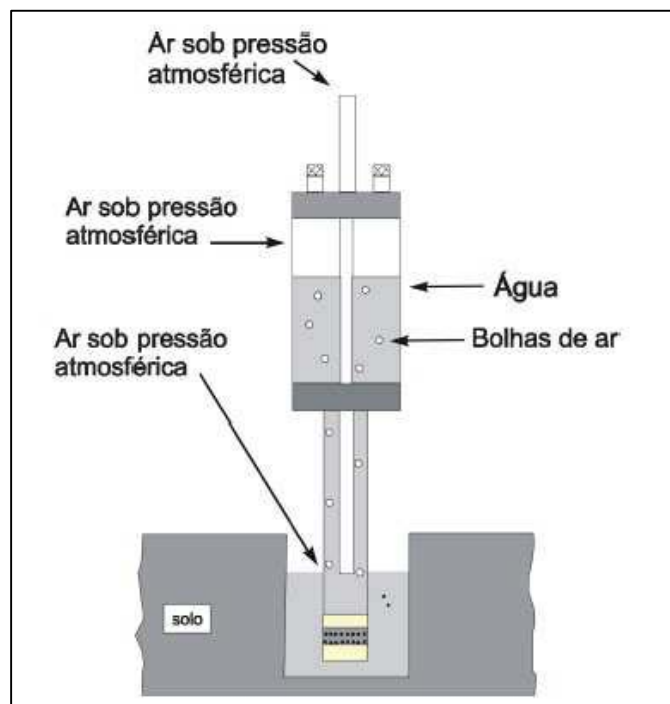


Figura 29: Funcionamento do Permeômetro Guelph, segundo o princípio de Sifão de Mariotte (SOIL MOISTURE, 1991).

Escolhido o local a ser ensaiado, monta-se o aparelho e se faz furos a trado, com pelo menos 20 cm de profundidade.

Durante a execução do ensaio, depois de um determinado tempo de introduzido a água no sistema, que depende, por exemplo, do tipo de solo ensaiado, origina-se um “bulbo” de saturação da água ao redor do furo de sondagem (Figura 30), estabelecendo um nível da água (carga hidráulica) constante no interior do furo.

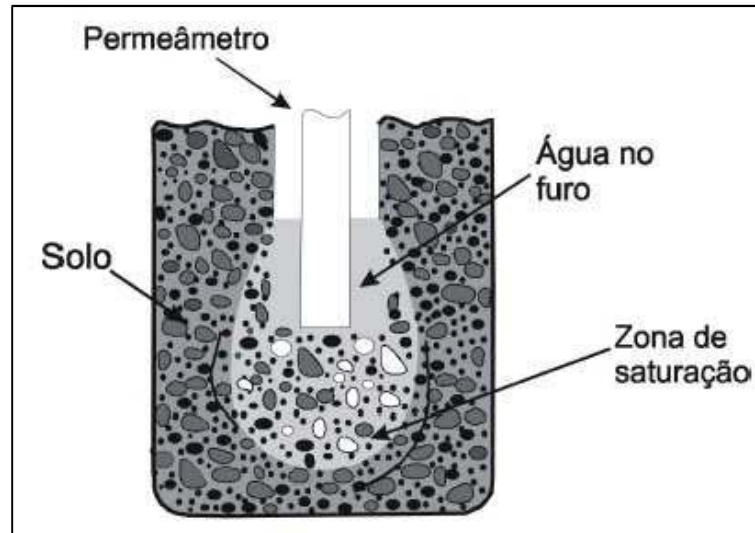


Figura 30: Bulbo de saturação de água no solo (SOIL MOISTURE, 1991).

A determinação da condutividade hidráulica pode ser realizada segundo dois estágios, denominados:

- ✓ Um estágio (ELRICK et al., 1989), mantendo uma altura constante de água no furo de sondagem;
- ✓ Dois estágios (REYNOLDS E ELRICK, 1985), onde uma segunda altura (maior que a primeira) de água é aplicada após a conclusão do primeiro estágio.

O valor da taxa de infiltração (volume de água que infiltra no solo por unidade de tempo), associado às dimensões do furo e à altura da coluna da água no seu interior, permite o cálculo da condutividade hidráulica *in situ*.

O cálculo para o método de dois estágios (que foi o utilizado no trabalho) é feito através das Equações 12 a 15 (SOTO, 1999; REYNOLDS e ELRICK, 1985):

$$K = G_2 \cdot Q_2 - G_1 \cdot Q_1 \quad (12)$$

K = Condutividade hidráulica, em cm/s.

$$G_2 = \frac{H_1 C_1}{\pi(2H_1 H_2 (H_2 - H_1) + a^2 (H_1 C_2 - H_2 C_1))} \quad (13)$$

$$G_1 = G_2 \frac{H_2 C_1}{H_1 C_2} \quad (14)$$

$$Q = I \cdot A \quad (15)$$

H₁, H₂ = altura d'água no furo para a primeira (5 cm) e a segunda (10 cm) medidas, respectivamente;

C = fator que depende da relação H/a (adimensional)(Anexo I);

a = raio do furo (cm);

Q = Vazão (cm³/s);

I = velocidade da infiltração medida a partir do teste (cm/s);

A = a área transversal do tubo do aparelho (cm²).

Foram realizados 5 ensaios (Figura 31), divididos em duas etapas: Na primeira etapa, foram realizados 4 furos (G1, G2, G3 e G4), com profundidades 20, 50, 100 e 150 cm, respectivamente e na segunda, 1 furo com profundidade de 20 cm (G5).

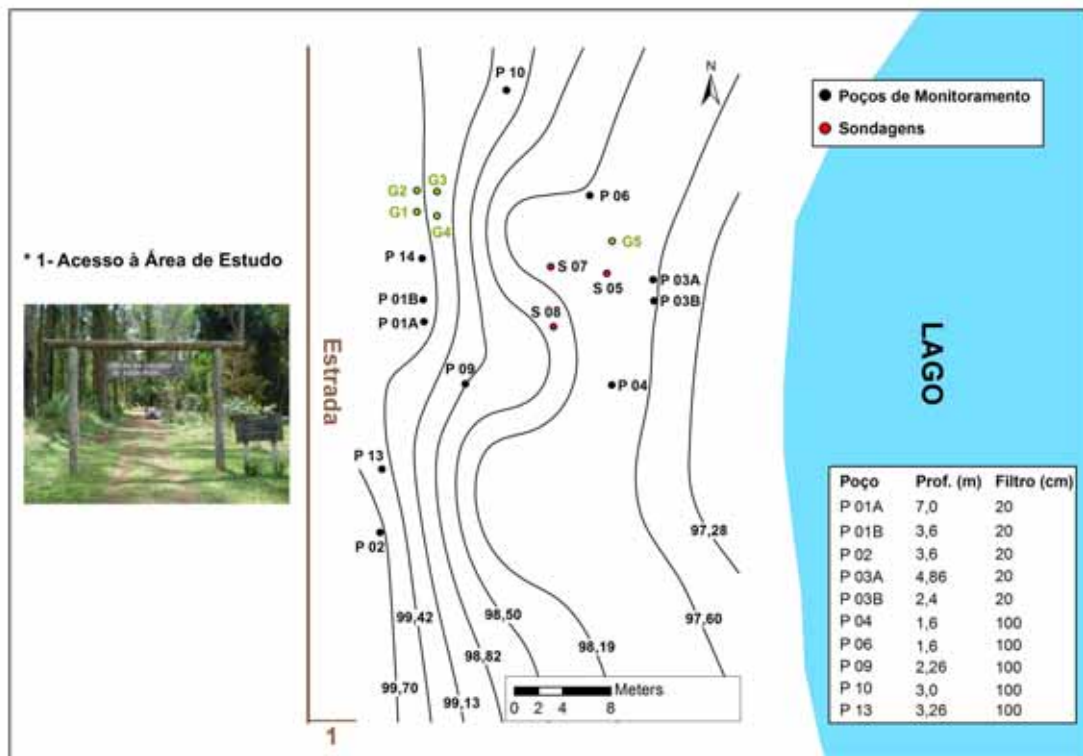


Figura 31: Localização dos furos onde foi feita a determinação da condutividade hidráulica pelo método Guelph (círculos preenchidos em verde, G1 a G5).

No ensaio, utilizou-se tanto o reservatório interno, quanto o externo (método dos *dois estágios*). Para isso, em um primeiro momento, foi injetado 5 cm de coluna d'água nas 5 amostras até que se estabeleceu o nível d'água (carga hidráulica) no interior do furo do trado. Depois que a taxa de infiltração fica estável, o mesmo procedimento foi realizado, com uma coluna d'água de 10 cm (Figura 32).

O cálculo da condutividade hidráulica foi obtido segundo a Equação 12.



Figura 32: Ensaio de condutividade hidráulica *in situ* utilizando o Permeâmetro de Guelph.

b - Ex situ

A etapa *ex situ* foi realizada em laboratório, utilizando o Permeâmetro Eijkelkamp que permite medir a condutividade hidráulica saturada de amostras de solos.

Os equipamentos e materiais utilizados em laboratório são:

- ✓ Anéis metálicos;
- ✓ Papel filtro;
- ✓ Espátula;
- ✓ Provetas graduadas (1000 ml);
- ✓ Cilindro contendo CO₂;
- ✓ Permeâmetro;
- ✓ Cronômetro.

Primeiramente, para realizar os ensaios em laboratório foi necessário coletar em campo, corpos-de-prova de solo. Para isso, se utilizou um trado manual até atingir a profundidade desejada. O critério para determinar a profundidade foi coletar 3 corpos-de-prova por cada horizonte de solo identificado na descrição pedologia (*Item 5.1.1.*). Assim que a profundidade de interesse foi atingida, se acoplou o *ringholder* (coletor de corpo-de-prova de solo) ao trado manual (Figuras 33 e 34).



Figura 33: *Ringholder* (coletor de corpos-de-prova de solo) acoplado ao trado manual (Fonte: www.eijkelkamp.com).



Figura 34: Coleta dos corpos-de-prova de solo utilizando o trado manual com *ringholder* acoplado.

Terminada a etapa de coleta, identificaram-se os corpos-de-prova de acordo com a profundidade, o tipo de horizonte pedológico e/ou com a formação geológica e foram estocadas em um isopor até chegar ao laboratório.

Os corpos-de-prova de solo coletados foram analisados no permeâmetro Eijkelkamp no laboratório de Geologia Ambiental e Ciência do Solo, na UNIFESP – Diadema/SP (Figura 35).



Figura 35: Permeâmetro Eijkelkamp.

Antes de colocar as amostras (corpos-de-prova de solos) no permeâmetro, com a utilização de uma faca e uma espátula, foi-se retirando o excesso de solo, a fim de deixar o corpo-de-prova do tamanho das cápsulas anelares. Cada cápsula anelar contendo corpo-de-prova foi fixada a um papel filtro e acoplada ao cartucho móvel do permeâmetro (Figura 36).



Figura 36: Cartucho contendo a cápsula anelar com o corpo-de-prova de solo (Fonte: www.eijkelkamp.com).

Depois de acopladas ao cartucho, os corpos-de-prova dos solos foram colocados em contato com gás carbônico (CO_2), por aproximadamente 5 minutos. Passado esse tempo, os corpos-de-prova ficaram parcialmente imersos em água (saturação), num período de até 24 horas e foi aplicado vácuo ao sistema (contendo os corpos-de-prova). Após o término desse período de saturação, os cartuchos contendo os corpos-de-prova a serem analisados foram colocados no permeâmetro e adicionou-se água ao sistema até o nível d'água estabilizar para todas as amostras. Observa-se que o nível d'água estabilizou-se utilizando o medidor de nível acoplado ao equipamento.

Foram realizados 4 corpos-de-prova com duplicatas, sendo cada um representativo dos horizontes AB, BA, Bw1 e Bw2. Os 4 primeiros corpos-de-prova ficaram parcialmente imersos num período de 24 horas, enquanto os outros 4 corpos-de-prova (duplicatas) ficaram parcialmente imersos num período de aproximadamente 4 horas. O teste foi realizado com carga constante (h).

Mantendo a carga h , durante um determinado tempo, a água que infiltra pelo corpo-de-prova foi armazenada no interior de uma proveta e o seu volume medido. Conhecidas a vazão e as dimensões do corpo de prova (comprimento e a área da seção transversal), calcula-se o valor da condutividade, K , através da Equação 16:

$$K = \frac{qL}{A dh t} \quad (16)$$

- q = Volume de água medido na proveta (cm³);
 L = Comprimento da amostra (cm);
 A = Área da seção transversal do corpo-de-prova (cm²);
 dh = Diferença do nível entre o reservatório interno e o externo (cm);
 t = Tempo medido entre o início e o fim do ensaio (s).

5.3. Teste de Infiltração em Escala de Campo

O teste de campo foi realizado na área experimental descrita no *Item 4.1.*. Foi feito um derramamento controlado na zona não-saturada para simular o comportamento da gasolina em subsuperfície de um solo típico de clima tropical. A realização desse derramamento foi o mais próximo possível de onde foi feita a trincheira, assumindo-se assim que são os mesmos horizontes da descrição pedológica (*Item 7.1*). A localização de onde foi realizado o derramamento controlado pode ser visualizada na Figura 37.

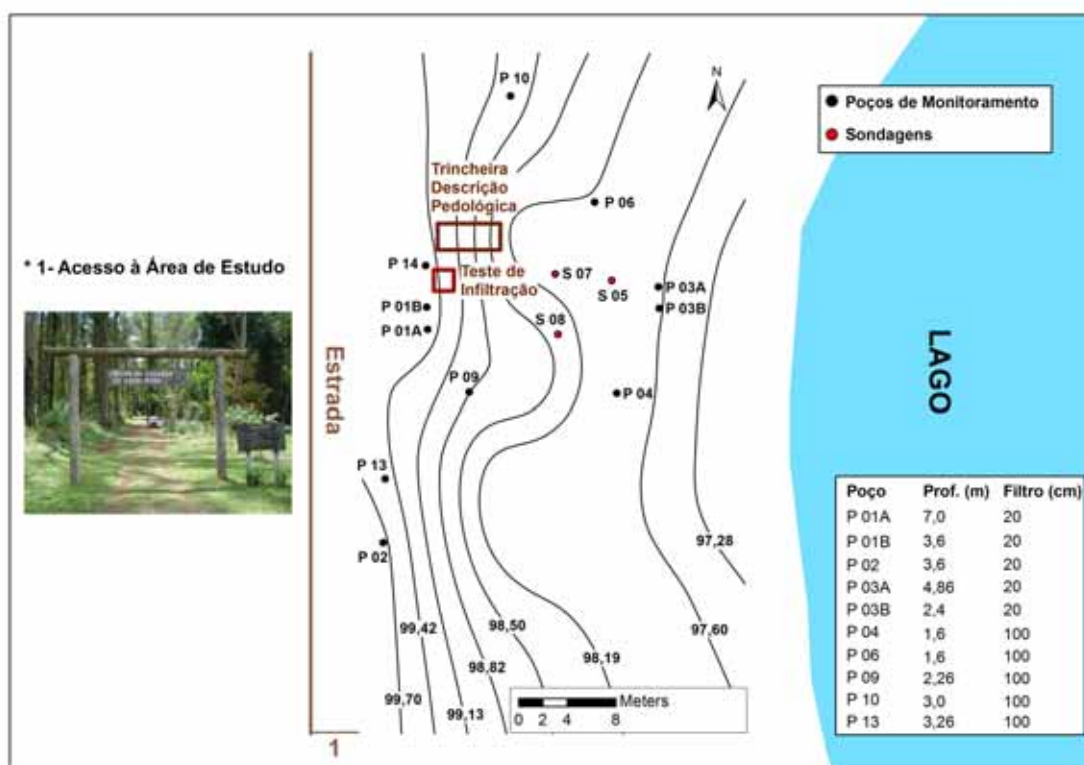


Figura 37: Localização de onde foi realizado o teste de Infiltração (Derramamento Controlado).

A escolha dos contaminantes, os volumes utilizados e as proporções adotadas, assim como os testes antecessores ao derramamento, o derramamento e o pós-derramamento em escala de campo estão descritos a seguir:

5.3.1. Pré-Derramamento

5.3.1.1. Escolha da mistura e determinação do volume a ser utilizado

O objetivo do projeto era simular um derramamento de gasolina, mas considerando a complexidade da composição da gasolina, com centenas de compostos presentes, optou-se por realizar uma mistura com um número pequeno de compostos, com propriedades físico-químicas representativas da gasolina e, portanto capazes de simular o comportamento da gasolina em subsuperfície, mas com a vantagem de facilitar o procedimento analítico e interpretação dos resultados. Foi adotada a seguinte mistura: Hexano (*Hexano P.A. -A.C.S., Synth*), Benzeno (*Benzeno 99% PA ACS RPE, Carlo-Erba*), Xilenos (*Xileno Mix (o,m-p) PA RPE, Carlo-Erba* e *m-Xileno Anidro, 99%, Sigma Aldrich*) e Etanol (*Álcool Etílico Absoluto*

P.A.-A.C.S. 99,5% - da Synth). A Tabela 7 apresenta algumas das mais importantes propriedades de cada um dos contaminantes.

Tabela 7: Propriedades físico-químicas dos contaminantes estudados (Fonte: FREITAS, 2009; LIDE, 2008; SRC, 2010; SCHWARZENBACH et al., 2003; MERCK, 1996).

	Peso Molecular	Densidade (g/ L)	Solubilidade (mg/ L)	Log K _{ow}	Constante de Henry (atm L /mol)	Pressão de Vapor (atm)
Hexano	86,18	660	11	4	1830	0,204
Benzeno	78,112	876,5	1780	2,13	5,57	0,126
p,m Xileno	106,165	858,1	171	3,2	7,1	0,011
o - xileno	106.165	880,2	171	3,12	5,51	0,009
Etanol	46,068	789,3	Infinita	-0,3	0,00507	0,08

Optou-se pela presença de etanol na mistura, devido à sua utilização como aditivo na gasolina comercializada no Brasil, em proporções entre 18 e 25%. Além disso, como citado no *Item 3.2.1.1.*, o etanol é um co-solvente que pode modificar a solubilidade dos hidrocarbonetos presentes na gasolina, além de alterar as tensões superficiais e interfaciais dos fluidos, dificultando a previsão do comportamento na subsuperfície de qualquer combustível que contenha etanol, destacando a importância de entender melhor seu comportamento em um solo tropical típico do território brasileiro (FREITAS, 2009).

Como citado anteriormente (*Item 3.2.1.1.*), entre os compostos da gasolina, os mais importantes do ponto de vista de risco à saúde são os BTEX, pois são relativamente móveis em subsuperfície. Por essa razão, escolheu-se pela presença de benzeno (considerado o mais tóxico dentre os BTEX) e pela dos isômeros do xileno na mistura. Para finalizar e completar a mistura utilizou-se o hexano, pois é o maior componente da gasolina, simplificando-se assim, o procedimento analítico e simulando da melhor maneira possível à gasolina comercializada no Brasil.

Os resultados dos ensaios de laboratório foram imprescindíveis para chegar ao volume de 27 litros da mistura, assim como alguns levantamentos da literatura, que estão listados abaixo:

✓ Contaminação:

1. Para o local onde foi realizado o derramamento, se estipulou uma área com raio máximo de 0,5 metro, o que resultou em uma área total de aproximadamente $0,2 \text{ m}^2$.
2. A saturação residual da gasolina (líquido residual), segundo Mercer and Cohen (1990), no sistema não-saturado varia de 0,15 a 0,19 em solos com predomínio de areia grossa; 0,12 a 0,27 (areia média); 0,19 a 0,60 (areia fina) e 0,46 a 0,59 para areia bem selecionada (fina a grossa) (ver Tabela 3). Como o solo da área de estudo tem predomínio de frações finas seria esperado saturação residual na faixa superior, então se adotou o valor de 0,2 buscando garantir que a contaminação não sairia da área prevista.
3. Adotou-se inicialmente uma profundidade máxima de 1,2 metros, buscando garantir que a contaminação não atinja o nível d'água, o que possibilitou o cálculo do volume total da área a ser contaminada, que foram aproximadamente $0,24 \text{ m}^3$. Tendo o volume da área a ser contaminada, multiplicou-se pela porosidade total (0,6), dando aproximadamente $0,14 \text{ m}^3$ o volume dos poros. Por fim, pode-se calcular o volume do NAPL, multiplicando o volume dos poros e a saturação residual, que foi de aproximadamente $0,028 \text{ m}^3$ (28 litros).

✓ Contaminantes:

1. As frações adotadas para o hexano, benzeno, xileno e etanol, foram 60%; 10%; 10% e 20%, respectivamente. Multiplicando a fração pelo volume de NAPL, obteve-se o valor final de cada contaminante, totalizando um volume final de 27 litros:
Hexano – 16 L;
Xileno – 3 L;
Benzeno – 3 L;
Etanol – 5 L.

5.3.1.2. Testes Preliminares

Foi avaliada a possibilidade do uso de corantes para auxiliar na identificação da presença do contaminante (NAPL) nas amostras do solo. Para testar a aplicabilidade dos corantes, uma porção de solo foi tingida com um corante azul (índigo sintético) e outra porção com um corante vermelho (Sudan), ambos da marca Sigma-Aldrich, misturado ao contaminante.

Os dois testes não apresentaram bom resultado para utilização em campo (identificação visual), pois o primeiro (Índigo Sintético, da Sigma-Aldrich) não apresentou boa solubilidade em óleo (Figura 38), o que o tornou praticamente incolor, e o segundo (Sudan Vermelho, da Sigma-Aldrich), apesar de apresentar boa solubilidade, não ajudou na identificação visual em função da semelhança da cor do líquido com a do solo (Figura 39). Portanto, o auxílio na identificação da presença do contaminante por corante, foi descartado no presente estudo.



Figura 38: Corante Índigo Sintético não apresentando boa solubilidade.



Figura 39: Sudan Vermelho apresentando boa solubilidade, mas ineficaz na ajuda visual.

5.3.2. Derramamento

O derramamento foi feito em uma trincheira com dimensões de 0,3 m de largura x 0,3 m de comprimento x 0,3 m de profundidade, totalizando $0,027 \text{ m}^3$, ou seja, 27 litros (Figura 40).



Figura 40: Trincheira onde foi realizado o derramamento do contaminante.

No dia 01 de Outubro de 2013, misturou-se nas proporções pré-determinadas (*Item 5.3.1.1*) o etanol, hexano, xileno e o benzeno em dois galões, com 13,5 L cada, a fim de facilitar o derramamento. Os dois galões (totalizando 27 L) foram derramados na trincheira e

deixado infiltrar na zona não-saturada (Figura 41). Para diminuir as perdas por volatilização, a trincheira foi coberta imediatamente, após o derramamento, com madeira compensada.



Figura 41: Derramamento dos 27 litros de contaminante realizado no dia 01/10/2013.

Após a infiltração da mistura, retirou-se a madeira e a trincheira foi preenchida com o mesmo solo local (solo limpo) (Figura 42).



Figura 42: Buraco sendo fechado com solo local.

5.3.3. Monitoramento Pós-Derramamento

Para avaliar a infiltração e a distribuição das fases do contaminante na zona fonte, a área foi escavada e amostras de solo foram coletadas 07 dias após o derramamento (Figura 43). Para a escavação do solo contaminado, foi utilizada uma “escavadeira” feita de chapa de aço, de dimensões 0,2 m de comprimento x 0,2 m de largura x 0,15 m de profundidade, exclusivamente pra retirada dos blocos, garantindo que os blocos fossem exatamente iguais. Cada bloco retirado era transferido para um saco plástico reforçado, o solo era homogeneizado e uma amostra coletada e colocada em um frasco fornecido pela empresa *Bioagri Ambiental*, permitindo-se assim obter uma amostra representativa de cada bloco (Figura 44). Foi coletada uma duplicata por camada, da parte central (região mais contaminada), para no caso de existir alguma divergência no resultado, realizar uma nova análise para comparação.

Foi escavado no total 1,32 m³ (0,8 m de base x 1,0 m de altura x 1,65 m de profundidade). De acordo com as dimensões da “escavadeira” citada no começo deste item, foram coletados 20 blocos por camada, totalizando 220 blocos (sem as duplicatas).



Figura 43: Coleta das amostras de solos após 07 dias do derramamento.



Figura 44: Homogeneização da amostra (amostra representativa de cada bloco).

As amostras de solo coletadas foram identificadas e colocadas em isopores com gelo, para maior preservação, até chegar ao seu destino final, onde foram refrigeradas (Figura 45).



Figura 45: Amostras sendo refrigeradas na geladeira do Container.

A profundidade no nível d'água (N.A) foi monitorada uma vez ao dia, durante todos os dias até ser realizada a escavação pra retirada das amostras de solo contaminada. O CEAPLA (Centro de Análise e Planejamento Ambiental) de Rio Claro/SP, também forneceu os principais elementos meteorológicos de superfície referentes aos dias que o contaminante ficou no solo, tais como: precipitação pluviométrica, temperatura e umidade relativa.

5.3.4. Procedimentos Analíticos

As amostras foram analisadas para os 4 compostos (etanol, xileno, benzeno e hexano) no Laboratório Móvel Helmholtz Center (UFZ) – Convênio UFZ / UNESP – LEBAC, que atualmente situa-se na UNESP do Campus Rio Claro/SP. O método utilizado foi o 5021A da USEPA que descreve a análise de compostos orgânicos voláteis (VOCs) por *headspace* em amostras solidas, incluindo o solo.

Para cada amostra de solo foi pesado 5 g de solo e adicionado 10 mL de metanol, depois fechado imediatamente para minimizar a perda dos voláteis orgânicos. Os frascos (*vials*) com o solo e metanol foram agitados manualmente por aproximadamente 10 minutos à temperatura ambiente e deixado em repouso por 10 minutos para decantar o material. Posteriormente, extraiu-se o metanol para o frasco amostrador (*sampler vial*), que já continha água para diluição das concentrações e o cloreto de sódio PA (ao se dissolver na água, diminui a solubilidade dessa e quando a amostra é aquecida, se consegue atingir o equilíbrio do composto volatilizado e dissolvido - dentro do frasco, em temperaturas mais baixas e com tempo menor).

Feito o procedimento acima, os frascos foram colocados no amostrador automático do *Headspace*, à temperatura ambiente. Os frascos foram aquecidos individualmente a 85°C e ficaram estabilizando durante 50 minutos. Cada amostra foi misturada por vibração mecânica por pelo menos 10 minutos, durante este período de estabilização (equilíbrio). Cada frasco foi pressurizado por um transportador de gás hélio a uma pressão mínima de 10 psi. Uma amostra representativa e reprodutível (pressurizada) do *Headspace* foi transferida para a coluna da cromatografia gasosa (GC-MS) através de uma linha de transferência aquecida. Os limites de detecção para o benzeno e o hexano foram de 10 µg/Kg, para os xilenos foi de 30 µg/Kg e para o etanol foi de 2,5 mg/Kg.

5.3.5. Avaliação da presença de fase separada e cálculo da saturação de NAPL

Os resultados das concentrações do solo foram utilizados para avaliar a presença de fase separada e quantificar as saturações de NAPL. A presença de NAPL e a sua saturação nas amostras de solo foi avaliada pelo método a partir de Feenstra et al. (1991). O método calcula a concentração máxima que pode estar presente para cada amostra dos hidrocarbonetos (benzeno, xilenos e hexano). Se a concentração medida for maior do que o valor calculado, o NAPL provavelmente estará presente na amostra.

O teste da presença de NAPL foi feito considerando que se a massa presente na amostra fosse maior que a massa máxima que poderia estar dissolvida em água ($m_w^{máx}$) haveria a presença de NAPL (Equações 17 a 19). Não foi considerada a massa adsorvida nessa estimativa.

$$n = \frac{V_p}{V_b} \quad (17)$$

$$S_w = \frac{V_w}{V_p} \quad (18)$$

$$m_w^{máx} = S_e \cdot V_w \quad (19)$$

- n = Porosidade;
- V_p = Volume de poros;
- V_b = Volume do bloco;
- S_w = Saturação de água (grau de saturação);
- V_w = Volume de água;
- S_e = Solubilidade efetiva;
- $m_w^{máx}$ = Maior quantidade de massa que poderia estar dissolvida na água.

Nas amostras onde foi calculada evidência de NAPL, foi calculada a saturação de NAPL (Equações 20 e 21).

$$D = \frac{m}{v} \quad (20)$$

$$S_{NAPL} = \frac{V_{NAPL}}{V_p} \quad (21)$$

D = Densidade do composto em g/ml;

m = Massa do composto em g;

V = Volume do composto em ml;

V_p = Volume de poros em ml

S_{NAPL} = Saturação de NAPL;

V_{NAPL} = Volume de NAPL em ml.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Caracterização do Substrato Geológico Local

Como esta pesquisa objetiva apenas a zona não-saturada, caracterizou-se o solo presente nesta zona através de ensaios de *granulometria conjunta*, *massa específica*, *porosidade*, *condutividade hidráulica* e uma descrição pedológica completa dos horizontes.

Para ter uma visão mais ampla da área, caracterizou-se o solo em duas etapas (Solo do Entorno e Solo do Teste de Infiltração), descritas a seguir:

Solo do Entorno:

Antes de caracterizar em detalhe o solo de interesse para a realização do teste de infiltração, faz-se uma breve apresentação do solo do entorno (Tabela 8), através dos resultados dos ensaios de *granulometria conjunta*.

Tabela 8: Porcentagem granulométrica do solo do entorno. Para localização dos pontos, ver Figura 28.

	Profundidade	Argila	Silte	Areia Fina	Areia Média	Areia Grossa	Pedregulho	Solo
PM 01	0.1 - 0.5	17,6%	11,5%	33,7%	34,1%	3,0%	0,1%	arenoso
	0.5 - 1.5	27,8%	18,2%	35,5%	15,2%	3,2%	0,1%	areno-argiloso
	4,8	29,5%	16,0%	34,2%	14,7%	1,5%	4,1%	areno-argiloso
	5.7 - 6.0	17,6%	16,6%	47,8%	14,5%	2,4%	1,1%	arenoso
PM 02	2,8	22,7%	35,8%	29,1%	10,6%	1,8%	0,0%	areno-silto-argiloso
PM 03	0 - 1.5	30,3%	32,6%	3,1%	19,6%	12,7%	1,7%	areno-silto-argiloso
	1.5 - 1.75	38,8%	18,8%	32,2%	9,0%	1,1%	0,1%	areno-argiloso
	2.5 - 2.7	48,7%	23,9%	23,2%	3,5%	0,7%	0,0%	argilo-areno-siltoso
	3.4 - 3.6	26,2%	12,0%	45,7%	14,7%	1,3%	0,1%	areno-argiloso
	3.8 - 3.95	5,4%	6,4%	33,1%	51,5%	3,3%	0,3%	arenoso
	3.95 - 4.1	4,8%	5,3%	34,8%	51,5%	3,3%	0,3%	arenoso
	4.7 - 4.8	49,1%	24,9%	19,7%	5,5%	0,7%	0,1%	argilo-areno-siltoso
PM 04	1.5 - 1.8	34,2%	29,1%	22,0%	10,1%	3,9%	0,7%	areno-argilo-siltoso
S5	1.5 - 2.0	38,0%	21,6%	25,1%	8,7%	5,0%	1,6%	areno-argilo-siltoso
	2.2 - 2.4	33,0%	27,9%	18,8%	7,7%	3,3%	9,3%	argilo-areno-siltoso
PM 06	2.7 - 2.9	48,3%	20,2%	21,2%	5,5%	2,5%	2,3%	argilo-areno-siltoso
S7	0 - 1.2	39,7%	29,6%	19,1%	8,8%	2,5%	0,3%	argilo-areno-siltoso
	2.4 - 2.5	59,5%	23,1%	13,7%	2,8%	0,7%	0,2%	argilo-siltoso
	3.5 - 3.6	18,0%	14,7%	12,1%	4,7%	7,0%	43,5%	arenoso com pedregulho
S8	2.4 - 2.7	40,7%	21,7%	22,0%	8,5%	4,8%	2,3%	argilo-areno-siltoso
	3.1 - 3.6	57,4%	22,3%	15,2%	4,5%	0,6%	0,0%	argilo-silto-arenoso
PM 10	2,4	33,0%	27,9%	18,8%	7,7%	3,3%	9,3%	argilo-areno-siltoso

Como pode ser observado pelos resultados apresentados acima, o solo do entorno da área, pode ser caracterizado como heterogêneo, devido às significativas variações granulométricas. O solo foi classificado como arenoso; areno-argiloso; areno-silto-argiloso; areno-argilo-siltoso; argilo-areno-siltoso e argilo siltoso.

Apesar de o estudo ser focado na zona não-saturada, na Tabela 8 estão apresentados alguns resultados também para a zona saturada, a fim de complementar o entendimento da área de estudo. Na mesma época de coleta das amostras, o nível d'água estava entre 2,63 e 2,78 metros, portanto tudo que estiver abaixo desse valor pode ser considerado como a zona saturada.

Na sondagem do PM 03, na profundidade de 4,5 metros aparecem sedimentos retrabalhados do quaternário, com a presença de arenitos esbranquiçados a amarelados alterados da Formação Pirambóia e argilitos alterados com fraca ou nenhuma estratificação plano paralela horizontal de coloração esbranquiçada da Formação Corumbataí. No trecho da Formação Pirambóia foi observado a presença de seixos. Em alguns trechos da Formação Corumbataí, observa-se a presença de silte com contribuição de argila. Já na profundidade de 5,8 metros, aparecem folhelhos da Formação Irati amplamente alterados, resultando em uma coloração acinzentada e levemente esverdeada. Devido a sua grande alteração, apresentam uma fraca laminação plano paralelo horizontal. Para a mesma sondagem, na profundidade de 6,5 metros, o mesmo folhelho já se encontra bem menos alterado (“duro”, podendo funcionar como uma camada impermeável), agora apresentando uma laminação plano paralelo horizontal um pouco mais expressiva.

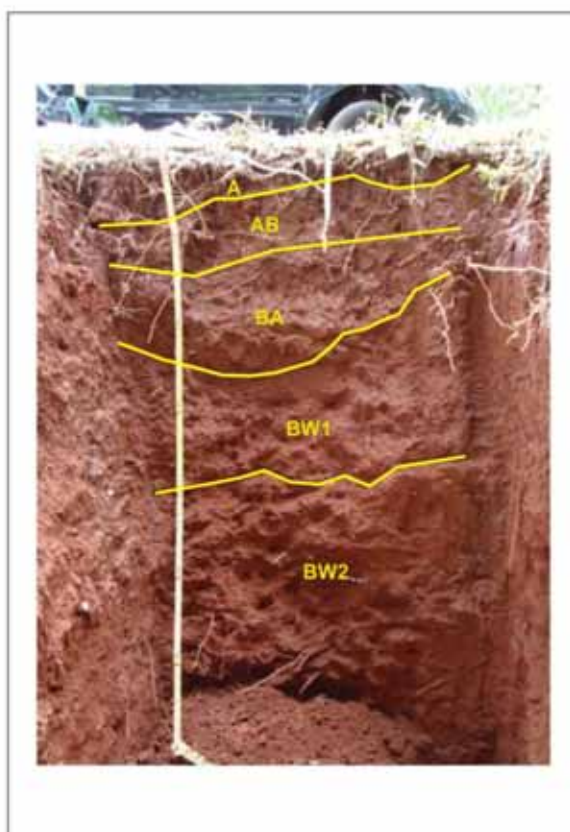
Solo do Teste de Infiltração:

O solo de interesse é oriundo de rochas intrusivas básicas (diabásio) e mostra uma espessura de aproximadamente 2,45 m. De um modo geral, o solo é argiloso e apresenta coloração avermelhada. A massa específica dos sólidos determinada de 2,85 ($\pm 0,03$ – desvio padrão) g/cm^3 (Tabela 9) é compatível com a mineralogia desse tipo de solo, composto basicamente por magnetita e ilmenita com pequena proporção de quartzo. Na fração argila, apresentam predomínio de caulinita, gibbsita, hematita e ilita, em menor proporção (SANTOS et al., 2005; KER, 1994; INPE, 1992).

Tabela 9: Valores de massa específica dos sólidos do solo estudado.

Solo da área de estudo		
	Valor	Profundidade (m)
ρ_s (g/cm ³)	2,853	1,30 (Local 1)
ρ_s (g/cm ³)	2,850	2,00 (Local 1)
ρ_s (g/cm ³)	2,806	0,60 (Local 2)

Baseado na descrição pedológica, o solo foi classificado como um Latossolo Vermelho, sendo caracterizados 5 horizontes na área (Figura 46): A, AB, BA, Bw1 e Bw2.

**Figura 46:** Horizontes caracterizados na área de estudo.

Antes de caracterizar em detalhe cada horizonte, adotou-se para a *massa específica dos sólidos* o valor de 2,85 g/cm³. A densidade aparente (ρ_d) foi calculada de acordo com a Equação 7 (item 5.1.2.3.). A porosidade (n) foi calculada pela Equação 8 e o índice de vazios pela Equação 9 (item 5.1.2.4.). O grau de saturação, ou saturação de água (S_w) foi calculado

pela Equação 10 (item 5.1.2.5.). A condutividade hidráulica de laboratório (*ex situ*) foi calculada pela Equação 16 (item 5.2.3.). Os valores para os cálculos estão apresentados no Anexo II.

Horizonte A

Este horizonte apresenta uma espessura de aproximadamente 7 cm. O solo apresenta coloração vermelha escura, textura argilosa, consistência molhada plástica e pegajosa, estrutura granular média a grande (0,5 cm), consistência úmida friável, porosidade média comum, presença de raízes fasciculares e transição clara.

Horizonte AB

Este horizonte apresenta uma espessura de aproximadamente 15 cm. O solo apresenta coloração vermelha escura, textura argilosa, consistência molhada plástica e pegajosa, estrutura maciça (sem estrutura) com tendência a agregação fraca, porosidade visível rara, presença comum de raízes e transição ondulada e gradual.

Os resultados da densidade aparente, índice de vazios, porosidade e o grau de saturação estão apresentados na Tabela 10:

Tabela 10: Valores da densidade aparente, índice de vazios, porosidade e grau de saturação para o Horizonte AB.

Horizonte AB	Valores	Unidades
Densidade Aparente (ρ_d)	1,46	g/cm^3
Índice de Vazios (e)	0,96	-
Porosidade (n)	49,0	%
Grau de Saturação (S_w)	62,0	%

Horizonte BA

Este horizonte apresenta uma espessura de aproximadamente 21 cm. O solo apresenta coloração vermelha escura, textura muito argilosa, consistência molhada muito plástica e muito pegajosa, estrutura microgranular fraca (pó de café), consistência úmida friável, poros raros a comum (pequenos a muito pequenos), presença de carvão no limite com o horizonte superior e transição ondulada e gradual.

Os resultados da densidade aparente, índice de vazios, porosidade e o grau de saturação estão apresentados na Tabela 11:

Tabela 11: Valores da densidade aparente, índice de vazios, porosidade e grau de saturação para o Horizonte BA.

Horizonte BA	Valores	Unidades
Densidade Aparente (ρ_d)	1,22	g/cm^3
Índice de Vazios (e)	1,34	-
Porosidade (n)	57,0	%
Grau de Saturação (S_w)	53,0	%

Horizonte Bw1

Este horizonte apresenta uma espessura do solo de aproximadamente 33 cm. O solo apresenta coloração vermelha escura, textura muito argilosa, consistência molhada muito plástica e pegajosa, estrutura microgranular (pó de café), consistência úmida ligeiramente dura, porosidade comum pequena (grande rara) e transição ondulada e gradual. Pode-se observar na Figura 47 e na Tabela 12, através do ensaio de *granulometria conjunta*, que o solo em questão é areno-argilo-siltoso.

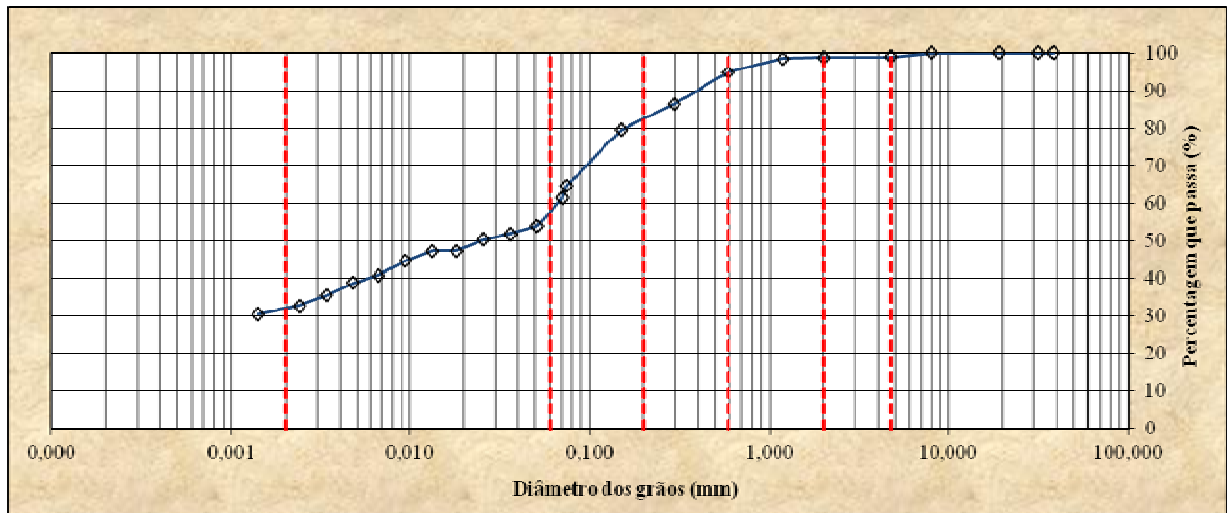


Figura 47: Curva granulométrica do horizonte Bw1.

Tabela 12: Porcentagem granulométrica do horizonte Bw1.

Fração Granulométrica (%)	
Pedregulho	1,10
Areia (fina, média e grossa)	41,3
Silte	26,1
Argila	31,5

Os resultados da densidade aparente, índice de vazios, porosidade e o grau de saturação estão apresentados na Tabela 13:

Tabela 13: Valores da densidade aparente, índice de vazios, porosidade e grau de saturação para o Horizonte Bw1.

Horizonte BW1	Valores	Unidades
Densidade Aparente (ρ_d)	1,18	g/cm^3
Índice de Vazios (e)	1,42	-
Porosidade (n)	59,0	%
Grau de Saturação (S_w)	54,0	%

Horizonte Bw2

Este horizonte apresenta uma espessura do solo de mais de 1,7 m. O solo apresenta coloração vermelha escura (ligeiramente mais claro que o anterior), textura muito argilosa (mais que a anterior), consistência molhada muito plástica e pegajosa, estrutura microgranular (pó de café), consistência úmida ligeiramente dura e porosidade pequena rara. Pode-se observar na Figura 48 e na Tabela 14, através do ensaio de *granulometria conjunta*, que o solo em questão é areno-silto-argiloso.

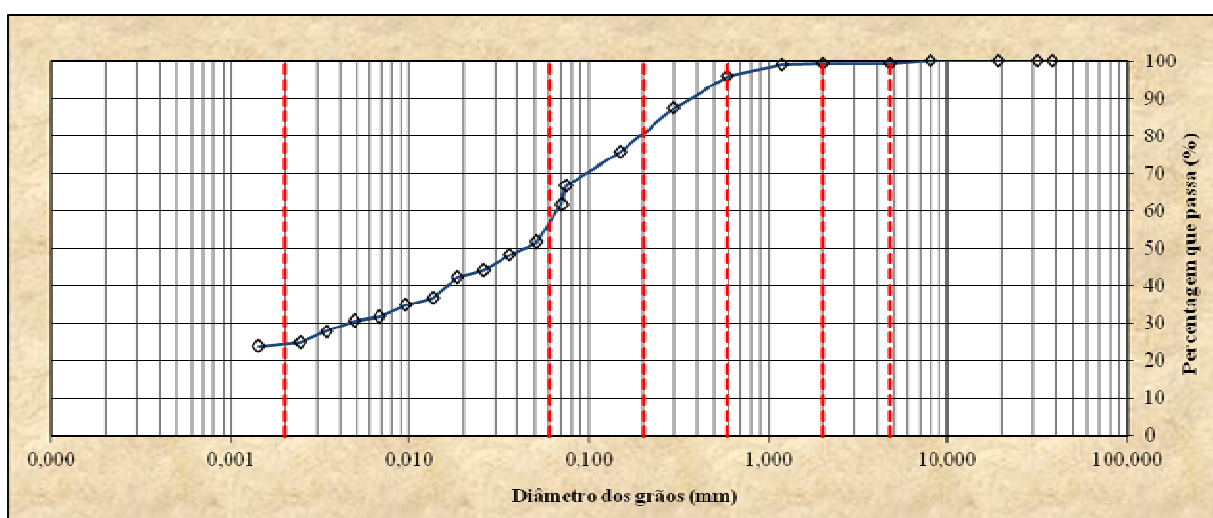


Figura 48: Curva granulométrica do horizonte Bw2.

Tabela 14: Porcentagem granulométrica do horizonte Bw2.

Fração Granulométrica (%)	
Pedregulho	0,70
Areia (fina, média e grossa)	42,6
Silte	32,5
Argila	24,3

Após a profundidade de 2,45 m, ainda dentro do horizonte Bw2, se observou uma coloração mais acinzentada, já característica do hidromorfismo (processo de formação do solo característico das condições de excesso de água). Sabe-se também que o nível d'água naquele

ponto estava em torno de 2,60 metros, medido por um dos poços de monitoramento (P 14) instalado nas proximidades da trincheira, o que ajuda a caracterizar como hidromorfismo.

Os resultados da densidade aparente, índice de vazios, porosidade e o grau de saturação estão apresentados na Tabela 15:

Tabela 15: Valores da densidade aparente, índice de vazios, porosidade e grau de saturação para o Horizonte Bw2.

Horizonte BW2	Valores	Unidades
Densidade Aparente (ρ_d)	1,29	g/cm^3
Índice de Vazios (e)	1,20	-
Porosidade (n)	55,0	%
Grau de Saturação (S_w)	71,0	%

Apresentados as propriedades de cada um dos horizontes estudados, de um modo geral, pode-se dizer que com o aumento da profundidade ocorre redução da densidade aparente e aumento da porosidade, com exceção do horizonte Bw2 (Figura 49). A relação entre porosidade e densidade aparente está associada ao fato de que com o aumento de poros no solo, aumenta o número de espaços vazios do mesmo (AB = 0,96; BA = 1,34; Bw1 = 1,42 e Bw2 = 1,20), promovendo a redução da densidade. O aumento da porosidade no horizonte Bw1 pode estar relacionada à maior fração de argila nesse horizonte em relação ao horizonte Bw2.

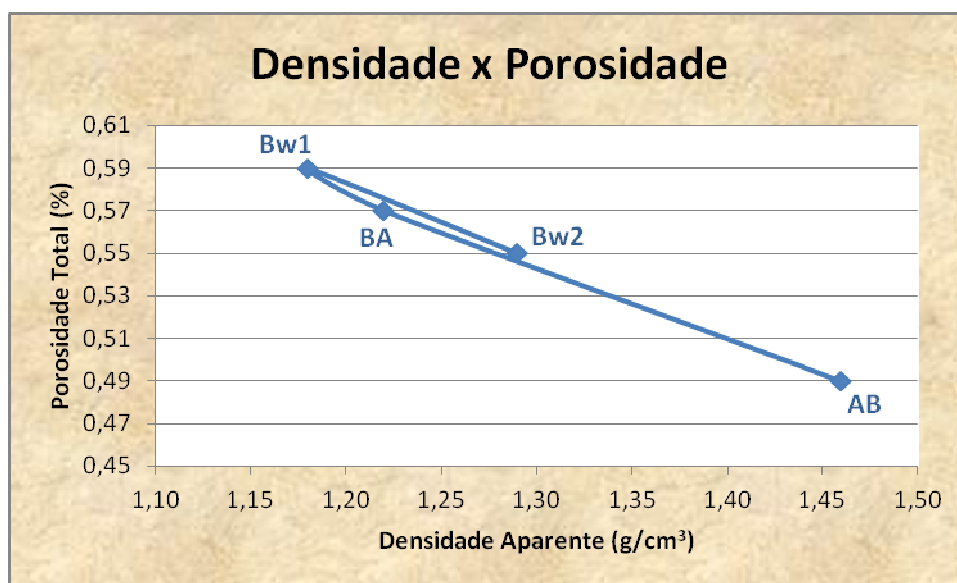


Figura 49: Gráfico Porosidade Total vs Densidade Aparente dos Horizontes da área de estudo.

Para cada horizonte, também se determinou a condutividade hidráulica em laboratório, onde as quatro primeiras amostras ficaram parcialmente imersas num período de 24 horas, enquanto as outras quatro amostras (duplicatas) ficaram parcialmente imersas num período de aproximadamente 4 horas. Para cada período de imersão, foram feitas três leituras. A condutividade hidráulica (*ex situ*) foi determinada segundo a Equação 16, e a média das três leituras para cada um dos dois períodos (4 e 24h) podem ser visualizados na Tabela 16 e Figura 50. Os valores da condutividade hidráulica para cada horizonte em cada período de imersão estão apresentados no Anexo III.

Tabela 16: Média por horizontes dos valores de condutividade hidráulica, obtidos através do ensaio de laboratório (“*ex situ*”).

Ensaio de Laboratório ("ex situ")			
Horizontes	Média da Condutividade Hidráulica (m/s)		Profundidade (m)
	Tempo de Imersão de 04 hs	Tempo de Imersão de 24 hs	
AB	$6,32 \times 10^{-4}$	$2,06 \times 10^{-4}$	0,7 a 0,22
BA	$3,75 \times 10^{-5}$	$9,16 \times 10^{-5}$	0,22 a 0,43
Bw1	$1,20 \times 10^{-4}$	$2,26 \times 10^{-5}$	0,43 a 0,76
Bw2	$4,80 \times 10^{-6}$	$1,11 \times 10^{-5}$	0,76 a 2,45

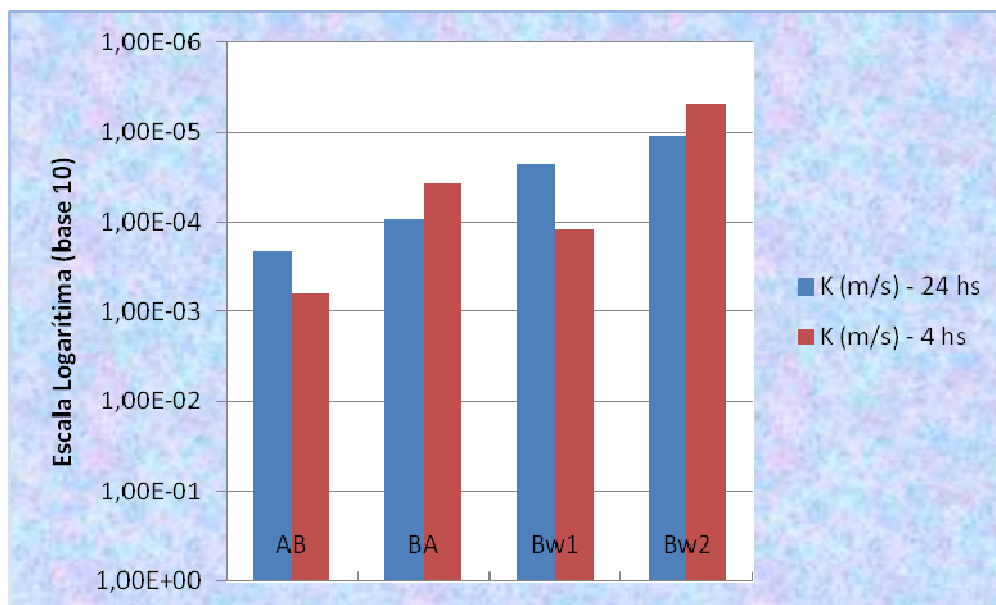


Figura 50: Condutividade Hidráulica “ex situ” dos Horizontes (imersão de 24h e 4 h).

Para as amostras que ficaram em imersão por um período de 24 h, pode se observar, que a condutividade hidráulica dos horizontes diminuiu com a profundidade, onde o horizonte Bw2 possui a menor condutividade, enquanto o horizonte AB, a maior. Entretanto, para as amostras que ficaram por um período de 4 h, a condutividade hidráulica do horizonte BA é menor que a do horizonte Bw1. Portanto, de um modo geral, no solo estudado, a condutividade hidráulica dos horizontes diminui em profundidade. Ressalta-se que o horizonte Bw1 tem condutividade hidráulica maior que o Bw2, apesar de possuir maior fração de argila. Possivelmente, isso está relacionado à uma maior estruturação desse horizonte em microagregados.

A partir dos valores obtidos da densidade aparente dos horizontes e dos da condutividade hidráulica, pode-se tentar relacionar que com o aumento da densidade do solo, tem-se um aumento da condutividade hidráulica (Figura 51).

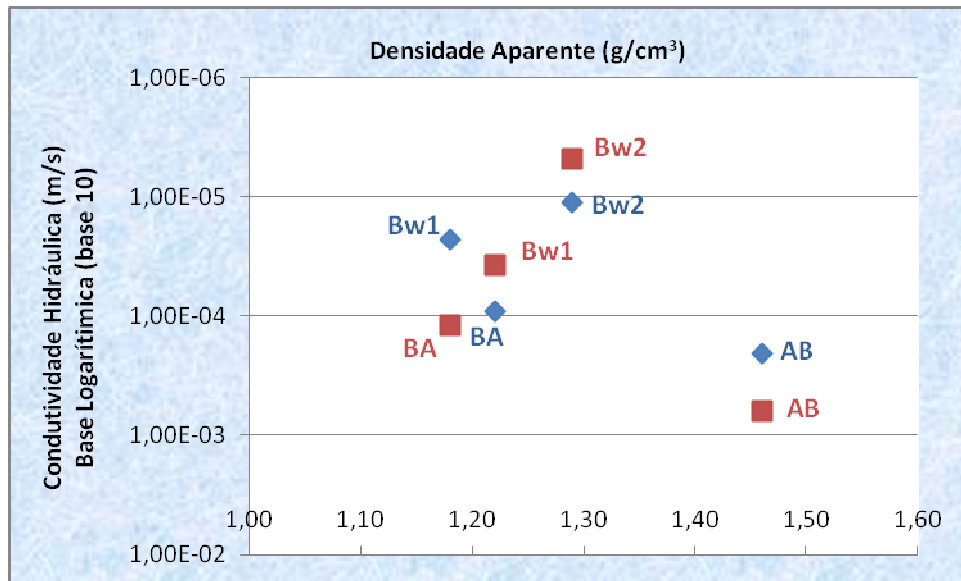


Figura 51: Gráfico Condutividade Hidráulica vs Densidade Aparente dos Horizontes da área de estudo. Linha azul equivale a K de 24h, enquanto a linha vermelha a K de 4h.

É importante ressaltar que a densidade do horizonte Bw2 só é menor que a do horizonte AB, fazendo com que essa tentativa de correlação seja válida somente do horizonte Bw1 em diante (Bw1 – BA – AB). É importante ressaltar que essa correlação não existe para a maior parte do solo, pois em geral, solos mais argilosos tem alta porosidade e, portanto baixa densidade aparente, e também baixa condutividade hidráulica. Como foi citada no parágrafo acima, a condutividade hidráulica do ensaio de 4 h do horizonte BA é menor que a do horizonte Bw1, devido, talvez a um erro ou simplesmente ao fato de as amostras não terem atingido o tempo necessário para o equilíbrio da saturação. Outra hipótese a ser levantada é que realmente a condutividade hidráulica do horizonte BA é menor do que a do Bw1, pois o horizonte BA pode conter maiores teores da fração argila, apresentando uma maior estabilidade de agregados em relação ao Bw1 (KER, 1994).

6.1.1. Método Guelph – Permeabilidade *in situ*

Os 5 furos realizados durante o ensaio para determinação da condutividade hidráulica em campo (*in situ*) foram feitos em duas etapas:

1. Realizado na parte superior do terreno (topografia mais elevada), onde se fizeram os quatro furos (G1, G2, G3 e G4);
2. Realizado na parte baixa do terreno (topografia menos acentuada), onde se fez o furo G5.

De forma geral, o relevo na área de pesquisa possui leve declive, em torno de 2 metros, da parte superior, onde estão localizados os furos G1, G2, G3 e G4 para a inferior, onde está localizado o furo G5.

O cálculo da condutividade hidráulica foi obtido segundo a Equação 12 e os resultados obtidos através desse método forneceram valores entre $4,5 \times 10^{-5}$ cm/s e $6,7 \times 10^{-4}$ cm/s (Tabela 17, Figura 52). Os valores da condutividade hidráulica para cada um dos 5 furos estão apresentados no Anexo IV.

Tabela 17: Valores de condutividade hidráulica, obtidos através do Permeâmetro Guelph.

Ensaio	Condutividade Hidráulica (m/s)	Profundidade (m)	Horizonte
	Permeâmetro Guelph		
G1	$6,7 \times 10^{-6}$	0,2	AB
G2	5×10^{-6}	0,5	Bw1
G3	$4,5 \times 10^{-7}$	1	Bw2
G4	$6,2 \times 10^{-6}$	1,5	Bw2
G5	$9,6 \times 10^{-7}$	0,2	AB

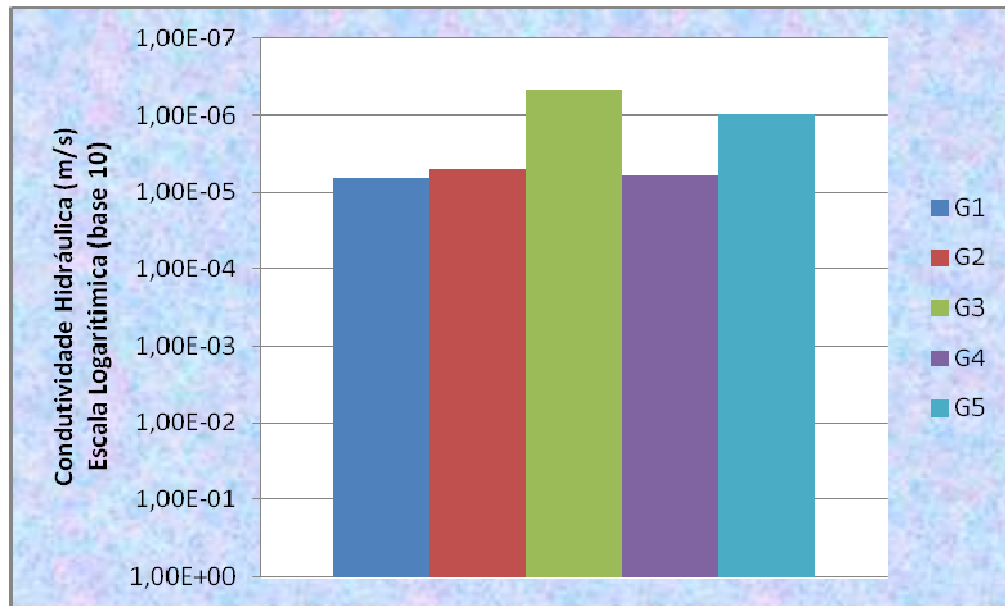


Figura 52: Gráfico de barras ilustrando a distribuição dos valores de condutividade hidráulica obtidos utilizando o método Guelph.

O menor valor encontrado da condutividade hidráulica realizado no ensaio *in situ* (permeâmetro de guelph), foi de $4,5 \times 10^{-7}$ m/s (profundidade de 1 metro), sendo aproximadamente 10 vezes menor que a menor condutividade hidráulica encontrada no ensaio *ex situ* para a profundidade equivalente ($4,8 \times 10^{-6}$ m/s na profundidade de 0,76 a 2,45 metros). Entretanto, o maior valor encontrado da condutividade hidráulica *in situ* foi de $6,7 \times 10^{-6}$ m/s (profundidade de 0,2 metros), sendo aproximadamente 100 vezes menor que a maior condutividade hidráulica encontrada no ensaio *ex situ* ($6,32 \times 10^{-4}$ m/s na profundidade de 0,7 a 0,22 metros). Em geral, a condutividade hidráulica medida em campo é maior que a de laboratório, pois ensaios feitos em laboratório representam somente pequenos volumes de solos em pontos específicos de uma massa de solo maior, enquanto em ensaios de campo, envolvem grandes volumes de solo, levando em consideração as variações locais do solo. Entretanto, um motivo que pode explicar o valor da condutividade hidráulica de campo do presente estudo ser menor que o valor da de laboratório, pode estar no fato de que testes em campo estão mais sujeitos a variações, tais como evaporação, precipitação, umidade relativa, nível d'água e modificações antrópicas. Sendo assim, testes em campo, tais como os realizados com o permeâmetro de Guelph são mais variáveis que os de laboratório, sendo de difícil manipulação.

6.2. Caracterização Hidrogeológica

6.2.1. Potenciometria e fluxo de água subterrânea

Adquirindo-se as cargas hidráulicas pela leitura periódica do nível d'água dos poços de monitoramento, foi possível avaliar a variação temporal do nível piezométrico do aquífero local. A Tabela 18 exhibe os dados de cota altimétrica da carga hidráulica de todo o período monitorado.

Tabela 18: Valores do nível d'água mensurados a cada mês através do monitoramento (a cota altimétrica está em metros).

Poço	Cota Altimétrica do nível d'água									
	jan/13	fev/13	mar/13	abr/13	mai/13	jun/13	jul/13	ago/13	set/13	out/13
P 14	96,79	96,86	96,9	96,94	96,63	96,9	96,83	96,74	96,73	96,72
P 01B	96,81	96,81	96,89	96,96	96,68	96,92	96,8	96,69	96,71	96,72
P 10	96,82	96,84	96,86	96,88	96,63	96,86	96,78	96,7	96,7	96,69
P 06	96,84	96,84	96,88	96,91	96,66	96,91	96,83	96,75	96,75	96,75
P 03B	96,895	96,875	96,925	96,975	96,705	96,965	96,76	96,785	96,815	96,845
P 02	96,91	96,93	96,98	97,04	96,71	96,99	96,74	96,77	96,8	96,82
P 13	96,89	96,89	96,94	96,99	96,71	96,98	96,73	96,77	96,78	96,79
P 04	96,83	96,85	96,9	96,95	96,64	96,91	96,72	96,76	96,78	96,81
P 09	96,865	96,835	96,895	96,955	96,655	96,935	96,815	96,695	96,725	96,765

Não foram observadas diferenças significativas entre as cargas hidráulicas dos poços multiníveis ao longo do período monitorado. Deste modo, demonstra-se que as superfícies equipotenciais na área são aproximadamente verticais e, portanto o fluxo é predominantemente horizontal.

As Figuras de 53 a 54 representam alguns dos mapas potenciométricos gerados a partir dos dados obtidos das leituras do nível d'água dos poços de monitoramento entre os meses de janeiro a outubro.

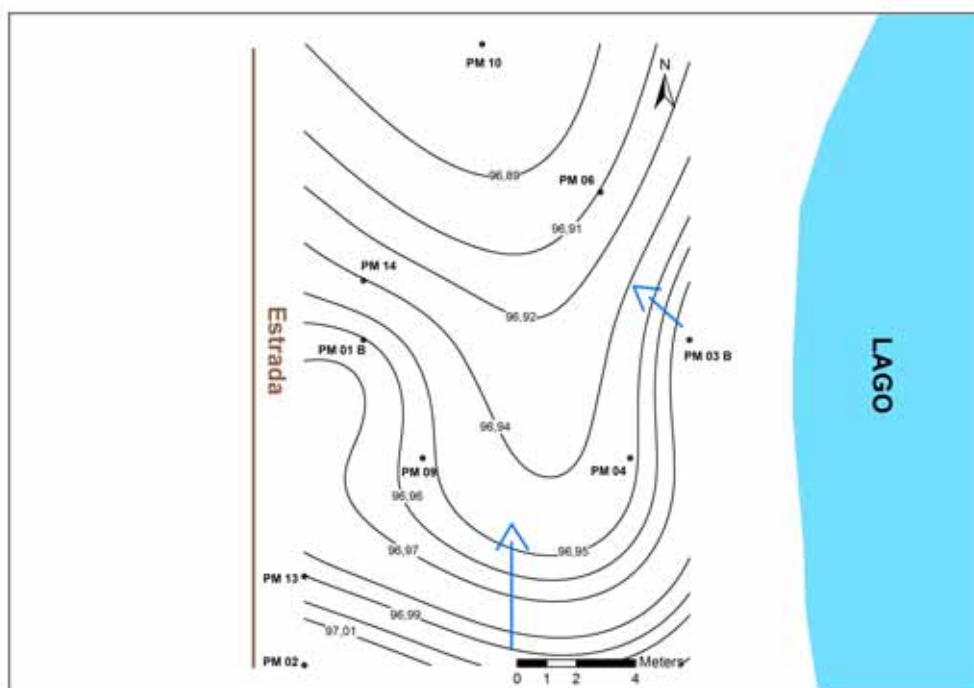


Figura 53: Mapa potenciométrico do mês de abril de 2013.

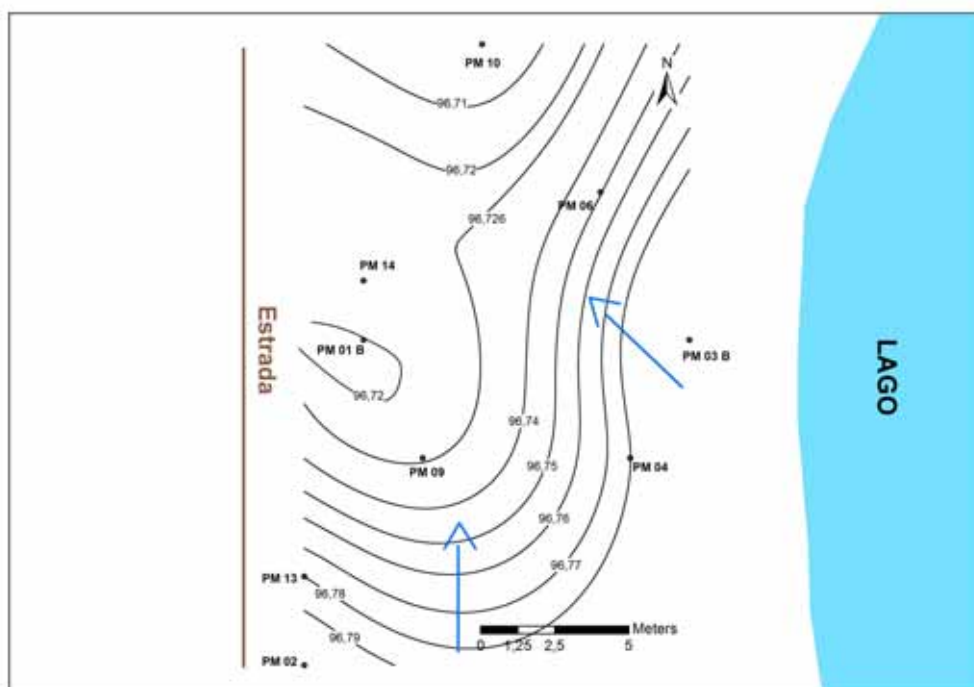


Figura 54: Mapa potenciométrico do mês de setembro de 2013.

Na Figura 53, é possível identificar a direção preferencial de fluxo da água subterrânea que é de sudoeste para nordeste e um fluxo menor de leste para o centro (do PM 03B em direção ao PM 06). Na Figura 54, é possível identificar a direção preferencial de fluxo da água subterrânea no mês de setembro de 2013, mais expressivo que o do mês de abril, de sudeste para noroeste (do PM 03B em direção ao PM 06).

Analisando e comparando os dois mapas potenciométricos da área de estudo, se observa pequenas diferenças nas curvas equipotenciais, sendo que no segundo mapa (mês de setembro), fica mais evidente que o controle de nível do lago tem um grande impacto no fluxo subterrâneo, podendo justificar esse fluxo de sudeste para noroeste, próximo ao PM 03 em direção ao PM 06.

6.3. Teste de Infiltração em Escala de Campo

6.3.1. Informações gerais

O tempo de infiltração na zona não-saturada da mistura derramada (27 L) no dia 01 de Outubro de 2013 foi de aproximadamente 32 minutos. Passados exatamente 7 dias após o derramamento da mistura realizou-se uma escavação para coletar amostras de solo, a fim de avaliar a infiltração e a distribuição das fases do contaminante na zona fonte. O número de blocos escavados e suas posições foram determinados para quantificar da melhor maneira possível a distribuição do contaminante na zona fonte. A escavação durou 3 dias, começando na manhã do dia 08 e terminando no final do dia 10 de Outubro de 2013. Durante o intervalo entre o derramamento e a escavação, observou-se a subida do nível d'água, que inicialmente estava em 2,78 e passou para 2,63 metros na semana seguinte. A subida do nível d'água em 15 cm nesse período está relacionada à precipitação. A precipitação e a temperatura entre o dia do derramamento e o da escavação estão representadas na Figura 55.

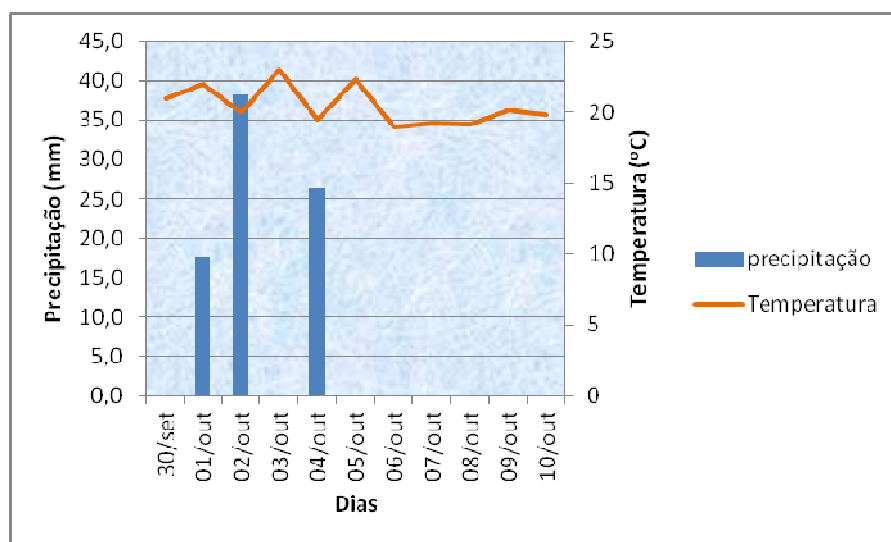


Figura 55: Dados de pluviometria e temperatura entre o dia do derramamento e o da escavação (Dados fornecidos pelo CEAPLA – Rio Claro/SP).

As disposições dos 220 blocos retirados assim como a área escavada estão representadas na Figura 56. Lembrando que para cada bloco retirado, obteve-se apenas uma amostra representativa para análise das concentrações.

A *Camada 1* está situada no horizonte AB, a *Camada 2* no horizonte BA, as *camadas 3, 4 e 5* no horizonte Bw1 e as *camadas 6 ou mais* no horizonte Bw2.

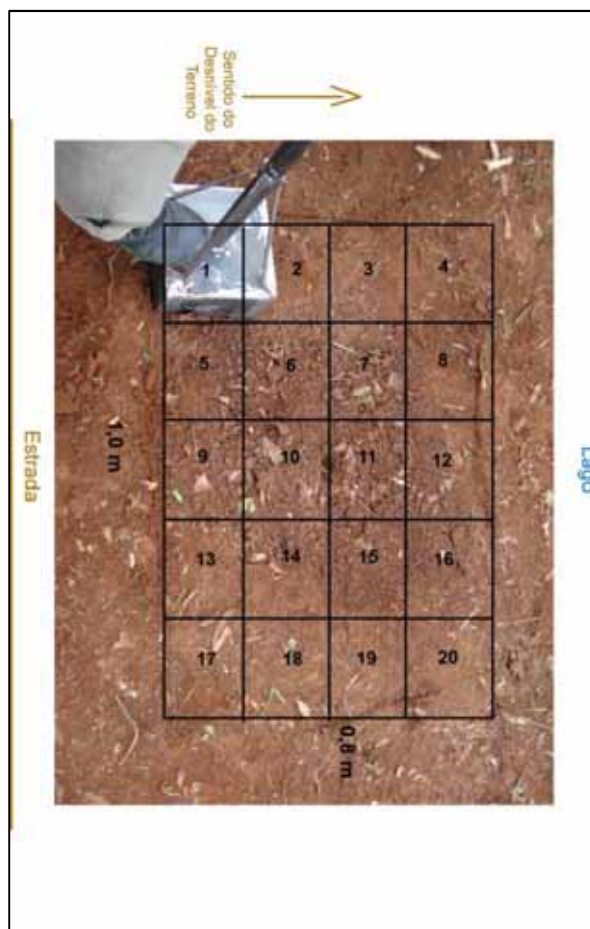


Figura 56: Disposição dos blocos retirados para obter as amostras representativas para análise de concentrações.

Na escavação, encontraram-se raízes bem próximas a superfície que se estendiam até as camadas mais profundas. A presença dessas raízes, assim como as características peculiares de cada horizonte apresentados no *Item 7.1*, provavelmente interferiram na distribuição do contaminante.

6.3.2. Concentrações dos compostos com base nas amostras de solo

As concentrações do benzeno, dos xilenos, do hexano e do etanol, com base nas amostras de solo, estão apresentadas nos Anexos de V a VIII, respectivamente e serão discutidas e divididas por posição (1 a 20, conforme Figura 56), a fim de facilitar a visualização da mesma posição para as diferentes profundidades (11 camadas). Algumas informações a serem levantadas sobre as figuras 57 a 76, é que as concentrações do xileno

estão divididas por 10 (multiplicar por 10 para obter o valor real), a fim de facilitar a visualização em um mesmo gráfico para todos os compostos; e a unidade do etanol está em mg/Kg.

Posição 1

Na Posição 1, as concentrações mais elevadas (2.049 $\mu\text{g/Kg}$) de benzeno foram encontradas na profundidade de 0,3 metros (Camada 2), estando 2,33 metros acima do nível d'água. Para o hexano, as concentrações mais elevadas (3.232 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 1,35 metros (Camada 9), estando 1,28 metros acima do nível d'água. Para o xileno, as concentrações mais elevadas (68.125 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,6 metros (Camada 4), estando 2,03 metros acima do nível d'água. Para o etanol, as concentrações mais elevadas (12.647 mg/Kg) foram encontradas na profundidade de 0,75 metros (Camada 5), estando 1,88 metros acima do nível d'água. As concentrações dos 4 compostos dessa posição para todas as camadas podem ser visualizadas na Figura 57.

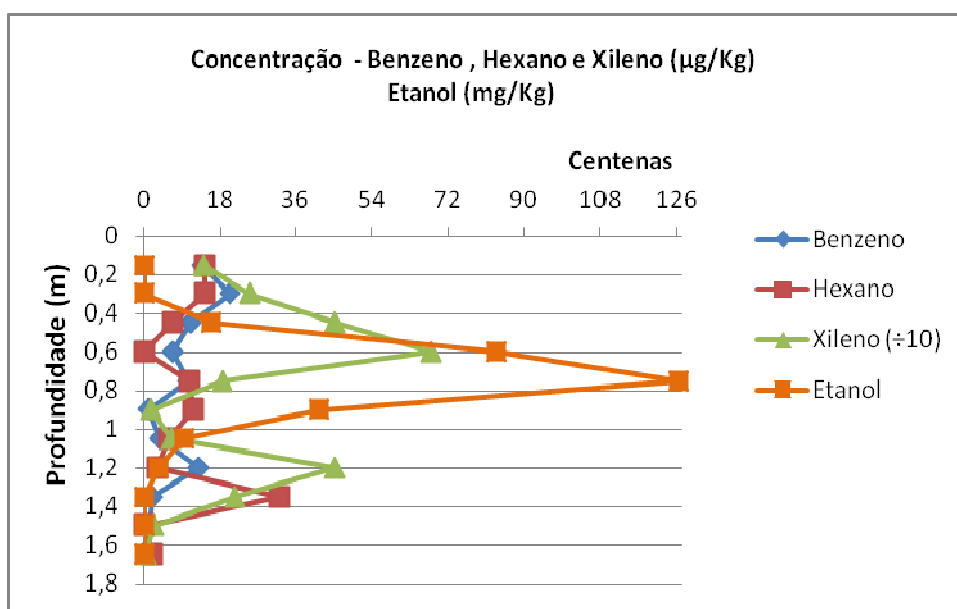


Figura 57: Gráfico ilustrando a distribuição das concentrações dos 4 compostos nas 11 camadas (Posição 1).

Posição 2

Na Posição 2, as concentrações mais elevadas (21.342 $\mu\text{g/Kg}$) de benzeno foram encontradas na profundidade de 0,6 metros (Camada 4), estando 2,03 metros acima do nível d'água. Para o hexano, as concentrações mais elevadas (24.496 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,45 metros (Camada 3), estando 2,18 metros acima do nível d'água. Assim como na Posição 1, para o xileno, as concentrações mais elevadas (195.021 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,6 metros (Camada 4), estando 2,03 metros acima do nível d'água. Para o etanol, as concentrações mais elevadas (12.802 mg/Kg) foram encontradas na profundidade de 0,6 metros (Camada 4), estando 2,03 metros acima do nível d'água. As concentrações dos 4 compostos dessa posição para todas as camadas podem ser visualizadas na Figura 58.

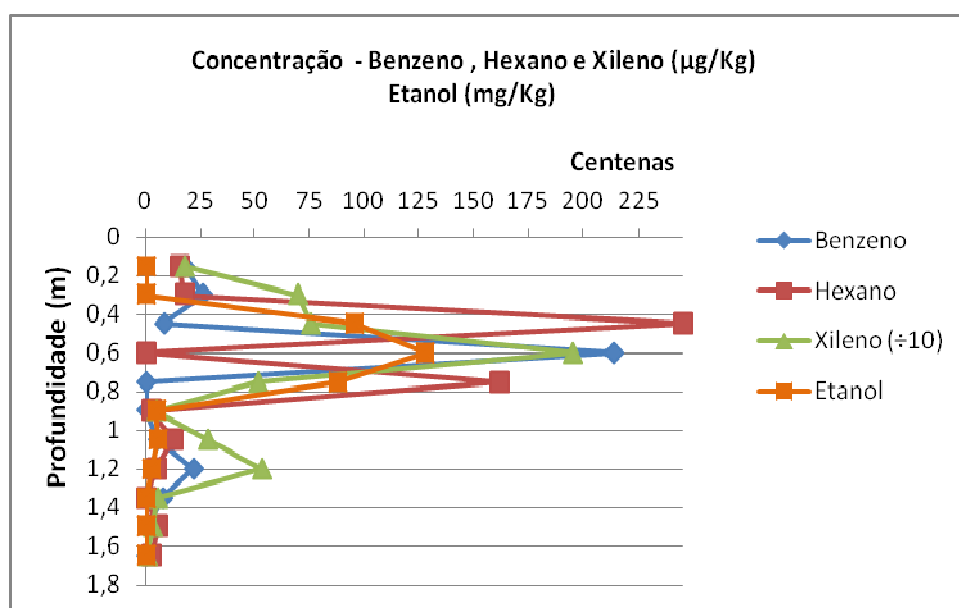


Figura 58: Gráfico ilustrando a distribuição das concentrações dos 4 compostos nas 11 camadas (Posição 2).

Posição 3

Na Posição 3, as concentrações mais elevadas de benzeno (3.196 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,3 metros (Camada 2), estando 2,33 metros acima do nível d'água. Para o hexano, as concentrações mais elevadas (21.663 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,75 metros (Camada 5), estando 1,88 metros acima do nível d'água. Para o xileno, as concentrações mais elevadas (237.992 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,9 metros (Camada 6), estando 1,73 metros acima do nível d'água. Para o etanol, assim como na Posição 2, as concentrações mais elevadas (18.634 mg/Kg) também foram encontradas na profundidade de 0,6 metros (Camada 4), estando 2,03 metros acima do nível d'água. As concentrações dos 4 compostos dessa posição para todas as camadas podem ser visualizadas na Figura 59.

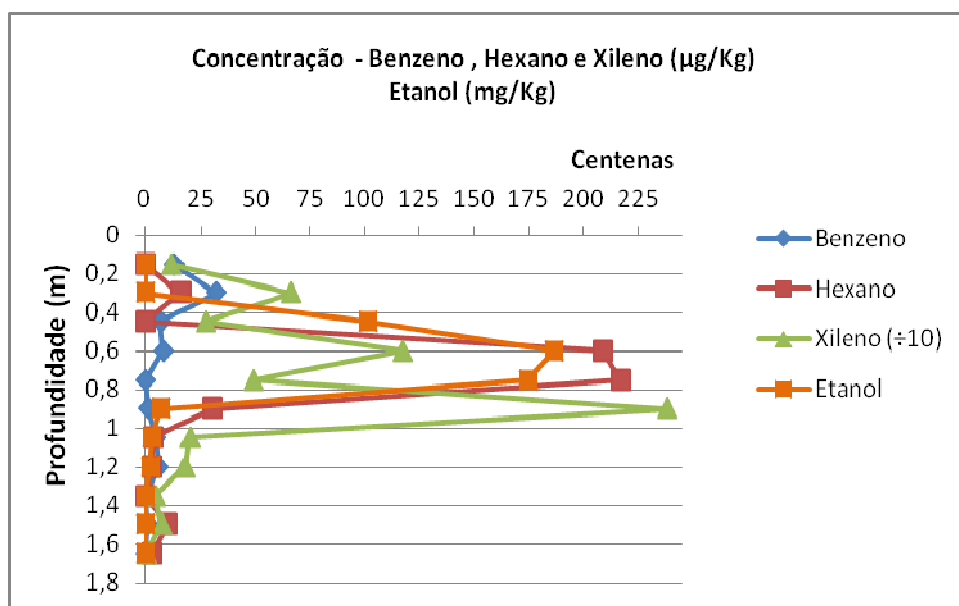


Figura 59: Gráfico ilustrando a distribuição das concentrações dos 4 compostos nas 11 camadas (Posição 3).

Posição 4

Na Posição 4, assim como na Posição 3, as concentrações mais elevadas de benzeno (5.500 $\mu\text{g/Kg}$) também foram encontradas na profundidade de 0,3 metros (Camada 2), estando 2,33 metros acima do nível d'água. Para o hexano, assim como na Posição 3, as concentrações mais elevadas (14.461 $\mu\text{g/Kg}$) também foram encontradas na profundidade de 0,75 metros (Camada 5), estando 1,88 metros acima do nível d'água. Assim como na Posição 3, para o xileno, as concentrações mais elevadas (145.237 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,9 metros (Camada 6), estando 1,73 metros acima do nível d'água. Para o etanol, assim como nas posições 2 e 3, as concentrações mais elevadas (13.581 mg/Kg) também foram encontradas na profundidade de 0,6 metros (Camada 4), estando 2,03 metros acima do nível d'água. As concentrações dos 4 compostos dessa posição para todas as camadas podem ser visualizadas na Figura 60.

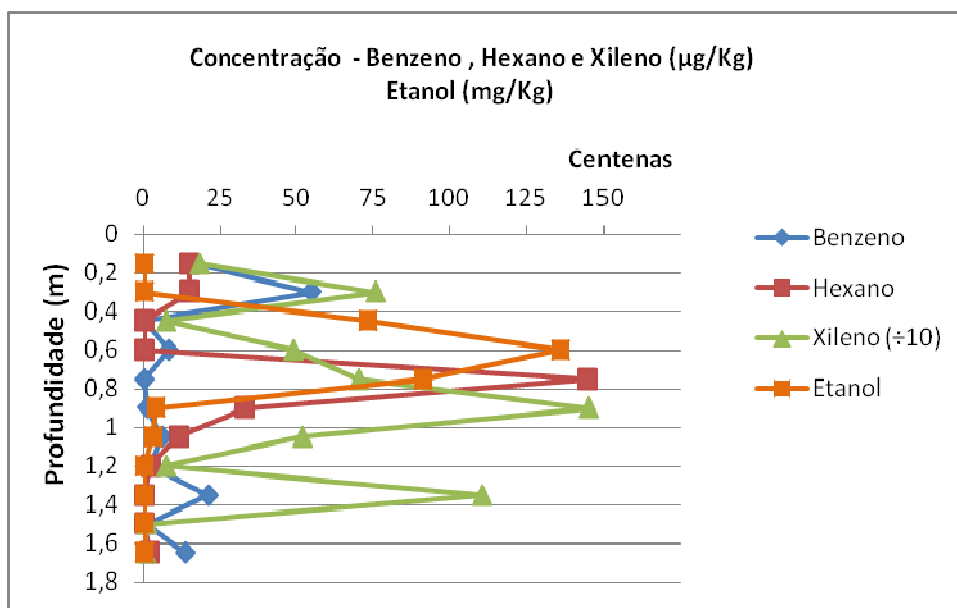


Figura 60: Gráfico ilustrando a distribuição das concentrações dos 4 compostos nas 11 camadas (Posição 4).

Posição 5

Na Posição 5, assim como na Posição 4, as concentrações mais elevadas de benzeno (2.276 $\mu\text{g/Kg}$) também foram encontradas na profundidade de 0,3 metros (Camada 2), estando 2,33 metros acima do nível d'água. Para o hexano, assim como nas posições 3 e 4, as concentrações mais elevadas (27.911 $\mu\text{g/Kg}$) também foram encontradas na profundidade de 0,75 metros (Camada 5), estando 1,88 metros acima do nível d'água. Para o xileno, as concentrações mais elevadas (95.871 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,6 metros (Camada 4), estando 2,03 metros acima do nível d'água. Para o etanol, as concentrações mais elevadas (23.587 mg/Kg) foram encontradas na profundidade de 0,75 metros (Camada 5), estando 1,88 metros acima do nível d'água. As concentrações dos 4 compostos dessa posição para todas as camadas podem ser visualizadas na Figura 61.

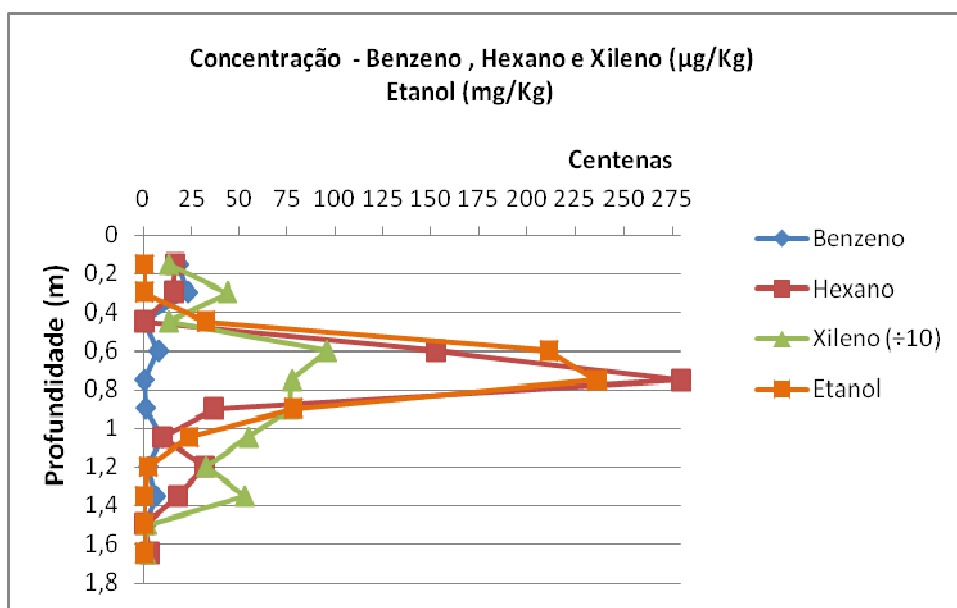


Figura 61: Gráfico ilustrando a distribuição das concentrações dos 4 compostos nas 11 camadas (Posição 5).

Posição 6

Na Posição 6, assim como nas posições 4 e 5, as concentrações mais elevadas de benzeno (11.720 $\mu\text{g/Kg}$) também foram encontradas na profundidade de 0,3 metros (Camada 2), estando 2,33 metros acima do nível d'água. Para o hexano, as concentrações mais elevadas (10.022 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 1,35 metros (Camada 9), estando 1,28 metros acima do nível d'água. Para o xileno, as concentrações mais elevadas (326.489 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 1,35 metros (Camada 9), estando 1,28 metros acima do nível d'água. Para o etanol, assim como na Posição 05, as concentrações mais elevadas (37.322 mg/Kg) também foram encontradas na profundidade de 0,75 metros (Camada 5), estando 1,88 metros acima do nível d'água. As concentrações dos 4 compostos dessa posição para todas as camadas podem ser visualizadas na Figura 62.

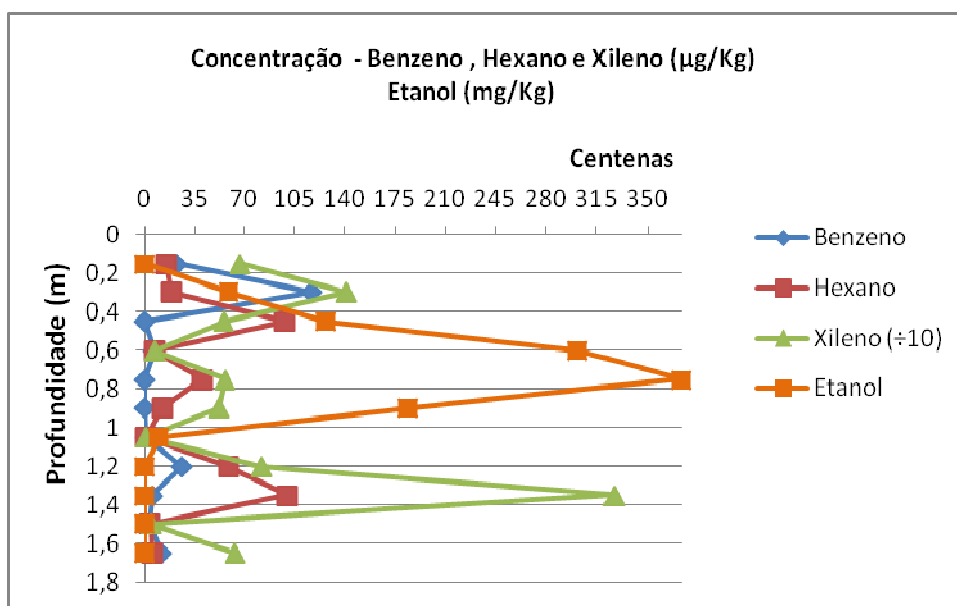


Figura 62: Gráfico ilustrando a distribuição das concentrações dos 4 compostos nas 11 camadas (Posição 6).

Posição 7

Na Posição 7, as concentrações mais elevadas de benzeno (12.835 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,75 metros (Camada 5), estando 1,88 metros acima do nível d'água. Para o hexano, as concentrações mais elevadas (13.496 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,6 metros (Camada 4), estando 2,03 metros acima do nível d'água. Para o xileno, as concentrações mais elevadas (242.128 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,75 metros (Camada 5), estando 1,88 metros acima do nível d'água. Para o etanol, as concentrações mais elevadas (48.845 mg/Kg) foram encontradas na profundidade de 0,60 metros (Camada 4), estando 2,03 metros acima do nível d'água. As concentrações dos 4 compostos dessa posição para todas as camadas podem ser visualizadas na Figura 63.

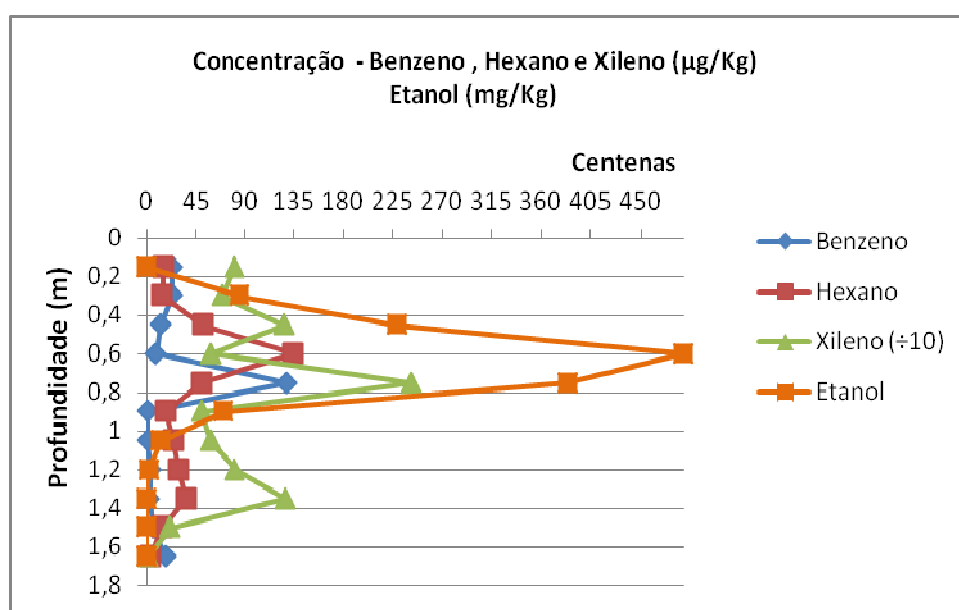


Figura 63: Gráfico ilustrando a distribuição das concentrações dos 4 compostos nas 11 camadas (Posição 7).

Posição 8

Na Posição 8, as concentrações mais elevadas de benzeno (2.732 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,3 metros (Camada 2), estando 2,33 metros acima do nível d'água. Assim como na Posição 7, para o hexano, as concentrações mais elevadas (10.467 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,6 metros (Camada 4), estando 2,03 metros acima do nível d'água. Para o xileno, as concentrações mais elevadas (78.934 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 1,35 metros (Camada 9), estando 1,28 metros acima do nível d'água. Para o etanol, as concentrações mais elevadas (19.749 mg/Kg) foram encontradas na profundidade de 0,75 metros (Camada 5), estando 1,88 metros acima do nível d'água. As concentrações dos 4 compostos dessa posição para todas as camadas podem ser visualizadas na Figura 64.

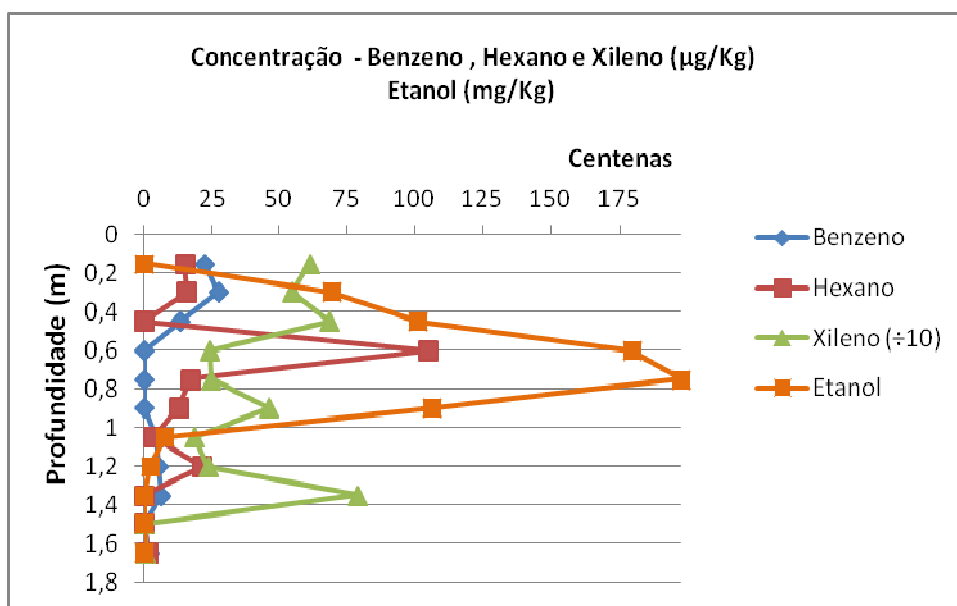


Figura 64: Gráfico ilustrando a distribuição das concentrações dos 4 compostos nas 11 camadas (Posição 8).

Posição 9

Na Posição 9, as concentrações mais elevadas de benzeno (2.346 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,15 metros (Camada 1), estando 2,48 metros acima do nível d'água. Para o hexano, as concentrações mais elevadas (9.187 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 1,05 metros (Camada 7), estando 1,58 metros acima do nível d'água. Para o xileno, as concentrações mais elevadas (150.029 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 1,05 metros (Camada 7), estando 1,58 metros acima do nível d'água. Para o etanol, assim como na Posição 08, as concentrações mais elevadas (10.813 mg/Kg) também foram encontradas na profundidade de 0,75 metros (Camada 5), estando 1,88 metros acima do nível d'água. As concentrações dos 4 compostos dessa posição para todas as camadas podem ser visualizadas na Figura 65.

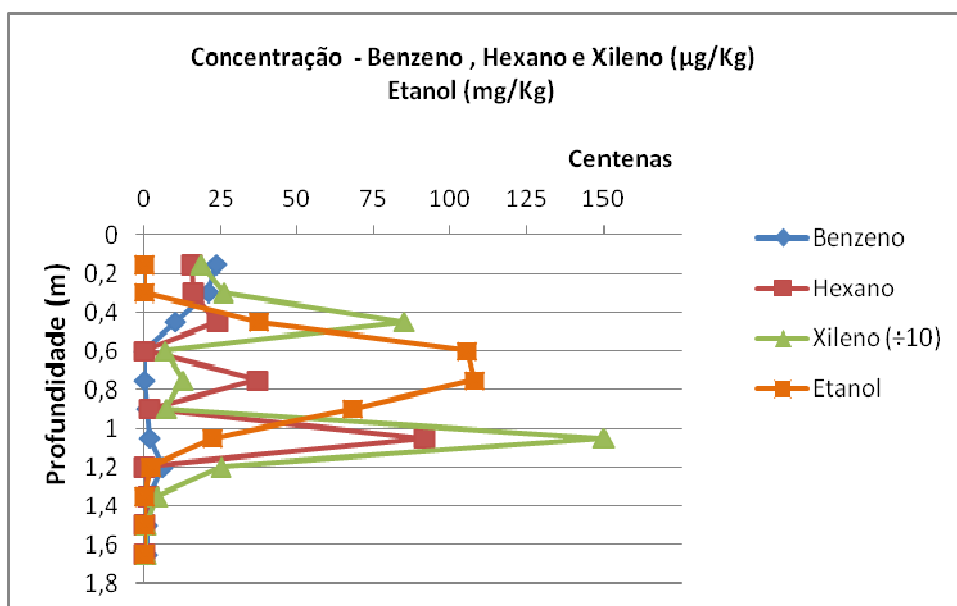


Figura 65: Gráfico ilustrando a distribuição das concentrações dos 4 compostos nas 11 camadas (Posição 9).

Posição 10

Na Posição 10, as concentrações mais elevadas de benzeno (18.116 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,3 metros (Camada 2), estando 2,33 metros acima do nível d'água. Para o hexano, as concentrações mais elevadas (32.201 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,6 metros (Camada 4), estando 2,03 metros acima do nível d'água. Para o xileno, as concentrações mais elevadas (132.133 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,6 metros (Camada 4), estando 2,03 metros acima do nível d'água. Para o etanol, assim como nas posições 08 e 09, as concentrações mais elevadas (27.440 mg/Kg) foram encontradas na profundidade de 0,75 metros (Camada 5), estando 1,88 metros acima do nível d'água. As concentrações dos 4 compostos dessa posição para todas as camadas podem ser visualizadas na Figura 66.

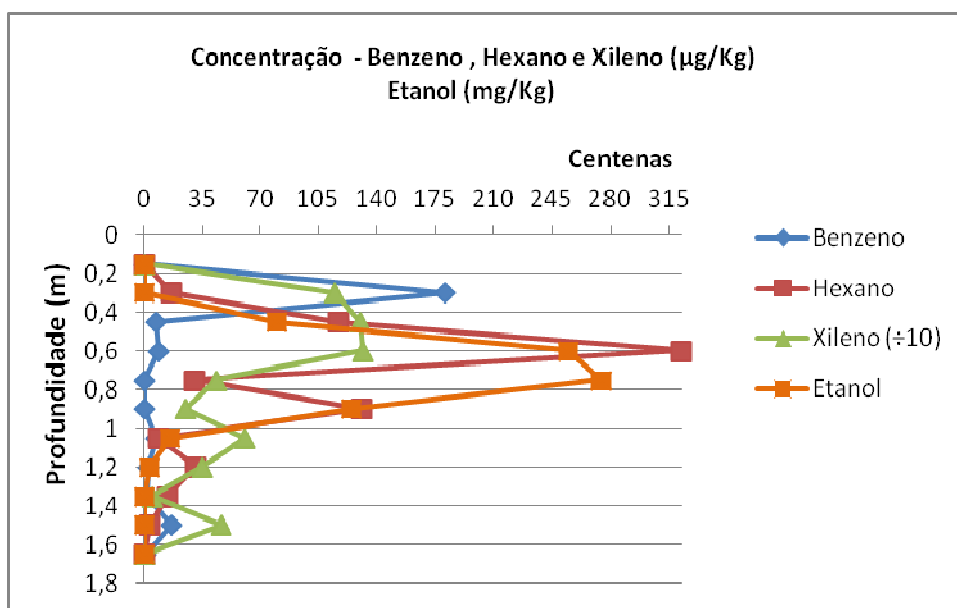


Figura 66: Gráfico ilustrando a distribuição das concentrações dos 4 compostos nas 11 camadas (Posição 10).

Posição 11

Na Posição 11, assim como na Posição 10, as concentrações mais elevadas de benzeno (54.488 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,3 metros (Camada 2), estando 2,33 metros acima do nível d'água. Para o hexano, as concentrações mais elevadas (21.257 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,75 metros (Camada 5), estando 1,88 metros acima do nível d'água. Para o xileno, as concentrações mais elevadas (213.237 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,3 metros (Camada 2), estando 2,33 metros acima do nível d'água. Para o etanol, assim como nas posições 08, 09 e 10, as concentrações mais elevadas (33.017 mg/Kg) foram encontradas na profundidade de 0,75 metros (Camada 5), estando 1,88 metros acima do nível d'água. As concentrações dos 4 compostos dessa posição para todas as camadas podem ser visualizadas na Figura 67.

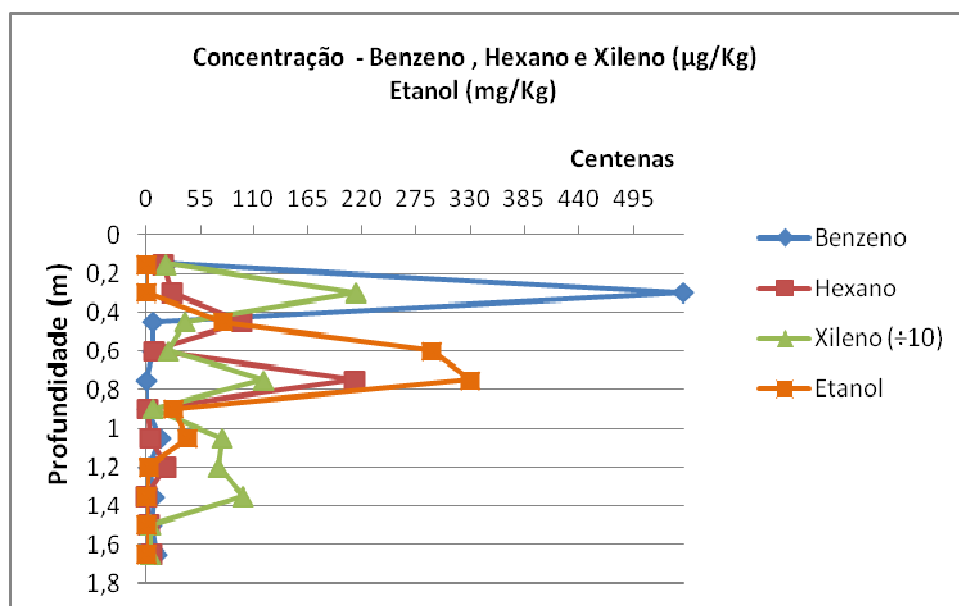


Figura 67: Gráfico ilustrando a distribuição das concentrações dos 4 compostos nas 11 camadas (Posição 11).

Posição 12

Na Posição 12, assim como nas posições 10 e 11, as concentrações mais elevadas de benzeno (2.526 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,3 metros (Camada 2), estando 2,33 metros acima do nível d'água. Para o hexano, as concentrações mais elevadas (21.257 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,75 metros (Camada 5), estando 1,88 metros acima do nível d'água. Para o xileno, as concentrações mais elevadas (158.203 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 1,05 metros (Camada 7), estando 1,58 metros acima do nível d'água. Para o etanol, assim como nas posições 08, 09, 10 e 11, as concentrações mais elevadas (25.185 mg/Kg) foram encontradas na profundidade de 0,75 metros (Camada 5), estando 1,88 metros acima do nível d'água. As concentrações dos 4 compostos dessa posição para todas as camadas podem ser visualizadas na Figura 68.

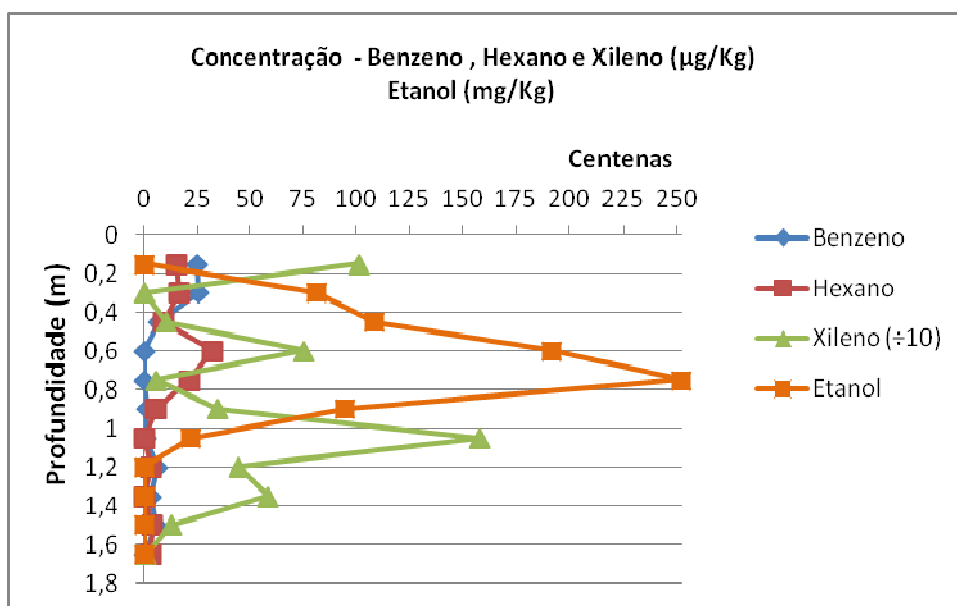


Figura 68: Gráfico ilustrando a distribuição das concentrações dos 4 compostos nas 11 camadas (Posição 12).

Posição 13

Na Posição 13, assim como nas posições 10, 11 e 12, as concentrações mais elevadas de benzeno (2.764 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,3 metros (Camada 2), estando 2,33 metros acima do nível d'água. Para o hexano, as concentrações mais elevadas (2.437 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,45 metros (Camada 3), estando 2,18 metros acima do nível d'água. Para o xileno, as concentrações mais elevadas (46.687 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,3 metros (Camada 2), estando 2,33 metros acima do nível d'água. Para o etanol, as concentrações mais elevadas (2.843 mg/Kg) foram encontradas na profundidade de 0,6 metros (Camada 4), estando 2,03 metros acima do nível d'água. As concentrações dos 4 compostos dessa posição para todas as camadas podem ser visualizadas na Figura 69.

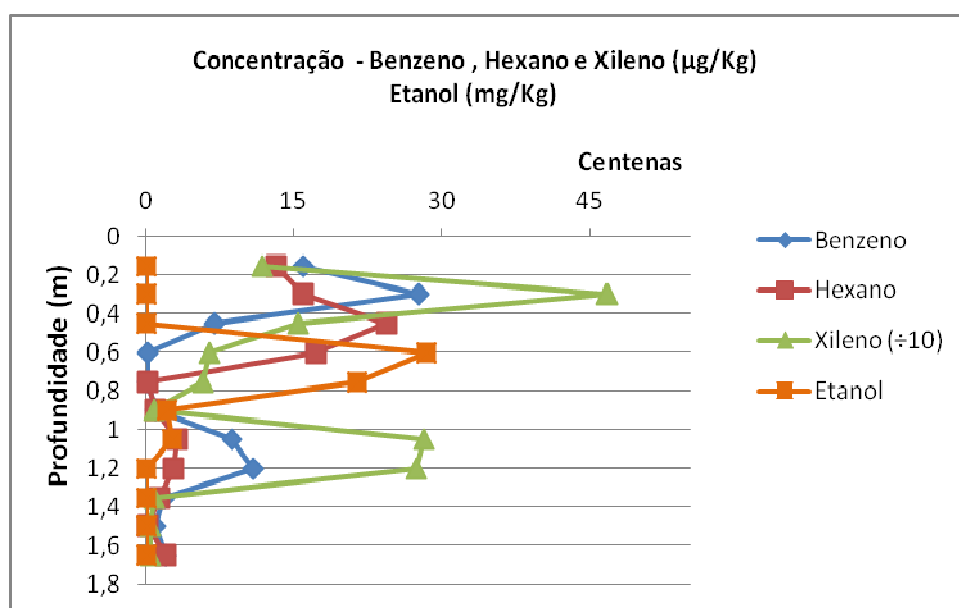


Figura 69: Gráfico ilustrando a distribuição das concentrações dos 4 compostos nas 11 camadas (Posição 13).

Posição 14

Na Posição 14, assim como nas posições 10, 11, 12 e 13, as concentrações mais elevadas de benzeno (3.606 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,3 metros (Camada 2), estando 2,33 metros acima do nível d'água. Para o hexano, as concentrações mais elevadas (32.436 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,75 metros (Camada 5), estando 1,88 metros acima do nível d'água. Para o xileno, as concentrações mais elevadas (150.466 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 1,2 metros (Camada 8), estando 1,43 metros acima do nível d'água. Para o etanol, as concentrações mais elevadas (10.057 mg/Kg) foram encontradas na profundidade de 0,75 metros (Camada 5), estando 1,88 metros acima do nível d'água. As concentrações dos 4 compostos dessa posição para todas as camadas podem ser visualizadas na Figura 70.

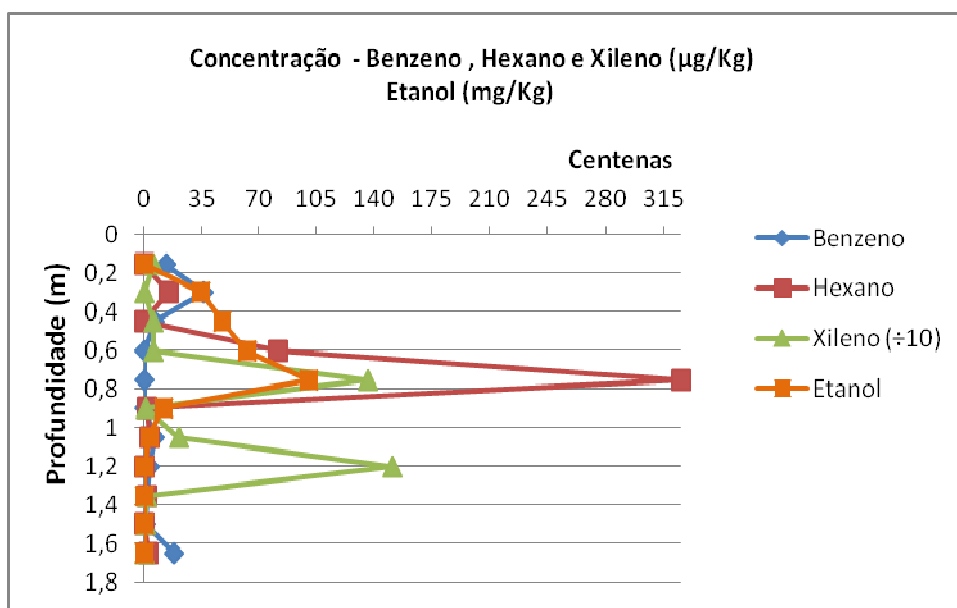


Figura 70: Gráfico ilustrando a distribuição das concentrações dos 4 compostos nas 11 camadas (Posição 14).

Posição 15

Na Posição 15, assim como nas posições 10, 11, 12, 13 e 14, as concentrações mais elevadas de benzeno (1.107 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,3 metros (Camada 2), estando 2,33 metros acima do nível d'água. Para o hexano, as concentrações mais elevadas (3.691 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,45 metros (Camada 3), estando 2,18 metros acima do nível d'água. Para o xileno, as concentrações mais elevadas (127.047 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,3 metros (Camada 2), estando 2,33 metros acima do nível d'água. Para o etanol, assim como na Posição 14, as concentrações mais elevadas (42.930 mg/Kg) foram encontradas na profundidade de 0,75 metros (Camada 5), estando 1,88 metros acima do nível d'água. As concentrações dos 4 compostos dessa posição para todas as camadas podem ser visualizadas na Figura 71.

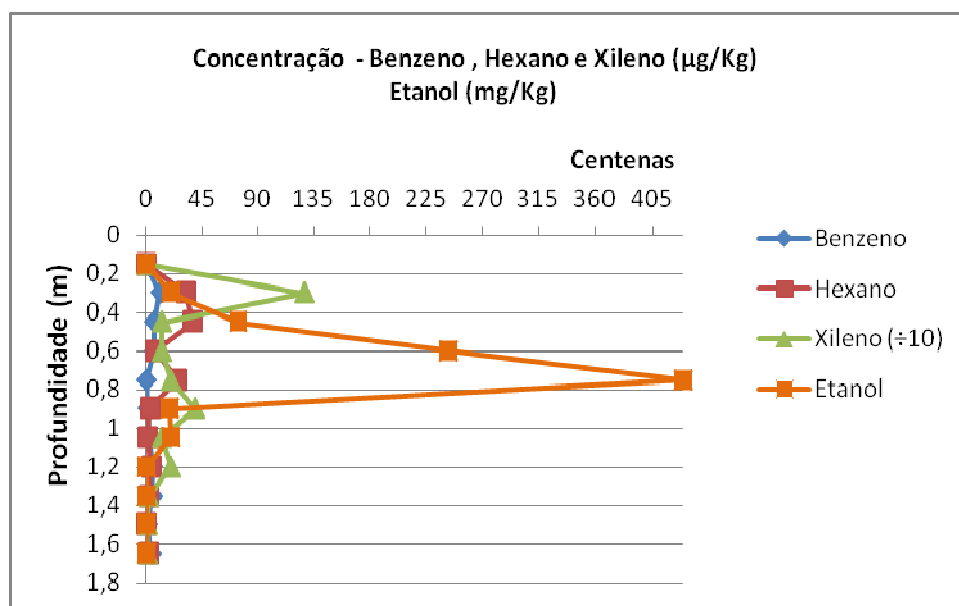


Figura 71: Gráfico ilustrando a distribuição das concentrações dos 4 compostos nas 11 camadas (Posição 15).

Posição 16

Na Posição 16, as concentrações mais elevadas de benzeno ($1.572 \mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 1,35 metros (Camada 9), estando 1,28 metros acima do nível d'água. Para o hexano, as concentrações mais elevadas ($3.791 \mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,6 metros (Camada 4), estando 2,03 metros acima do nível d'água. Para o xileno, as concentrações mais elevadas ($141.735 \mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,9 metros (Camada 6), estando 1,73 metros acima do nível d'água. Para o etanol, assim como nas posições 14 e 15, as concentrações mais elevadas (19.359 mg/Kg) foram encontradas na profundidade de 0,75 metros (Camada 5), estando 1,88 metros acima do nível d'água. As concentrações dos 4 compostos dessa posição para todas as camadas podem ser visualizadas na Figura 72.

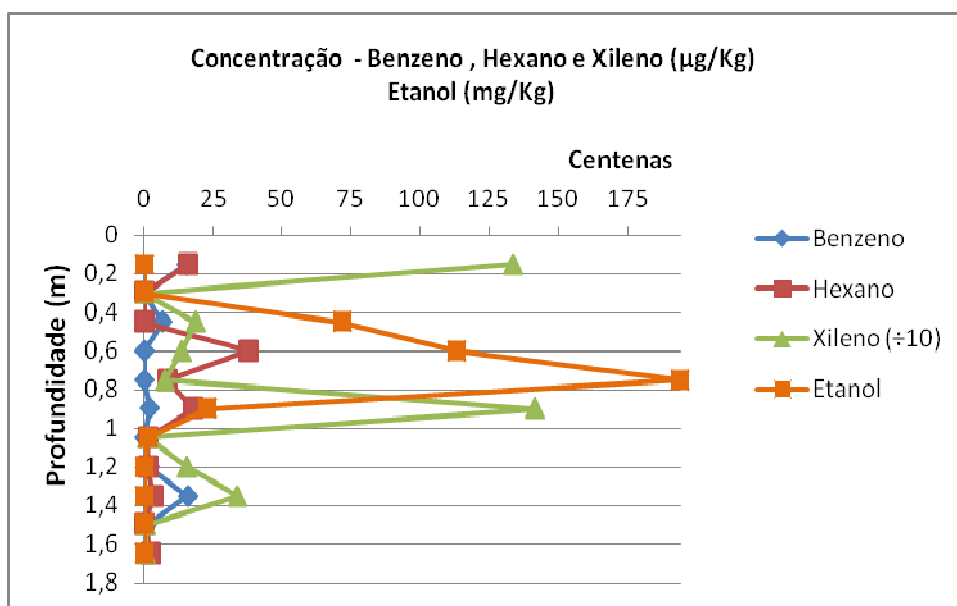


Figura 72: Gráfico ilustrando a distribuição das concentrações dos 4 compostos nas 11 camadas (Posição 16).

Posição 17

Na Posição 17, as concentrações mais elevadas de benzeno (677 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,3 metros (Camada 2), estando 2,33 metros acima do nível d'água. Para o hexano, as concentrações mais elevadas (671 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,3 metros (Camada 2), estando 2,33 metros acima do nível d'água. Para o xileno, as concentrações mais elevadas (15.075 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 1,5 metros (Camada 10), estando 1,13 metros acima do nível d'água. Para o etanol, todas as concentrações ficaram abaixo do limite de quantificação (LQ < 2,5mg/Kg). As concentrações dos 4 compostos dessa posição para todas as camadas podem ser visualizadas na Figura 73.

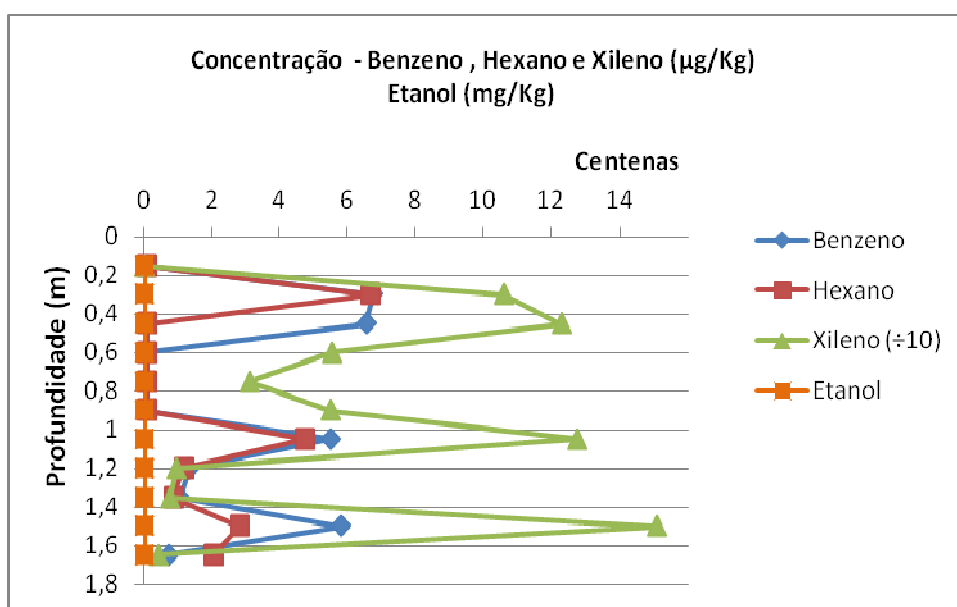


Figura 73: Gráfico ilustrando a distribuição das concentrações dos 4 compostos nas 11 camadas (Posição 17).

Posição 18

Na Posição 18, as concentrações mais elevadas de benzeno (1.625 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,15 metros (Camada 1), estando 2,48 metros acima do nível d'água. Para o hexano, as concentrações mais elevadas (10.206 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,75 metros (Camada 5), estando 1,88 metros acima do nível d'água. Para o xileno, as concentrações mais elevadas (28.397 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,3 metros (Camada 2), estando 2,33 metros acima do nível d'água. Para o etanol, as concentrações mais elevadas (2.811 mg/Kg) foram encontradas na profundidade de 0,75 metros (Camada 5), estando 1,88 metros acima do nível d'água. As concentrações dos 4 compostos dessa posição para todas as camadas podem ser visualizadas na Figura 74.

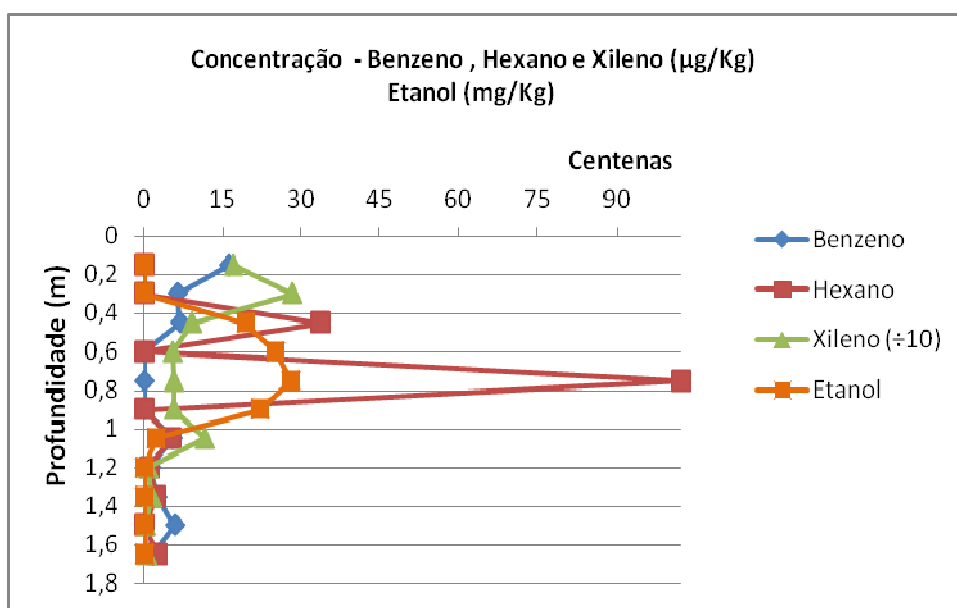


Figura 74: Gráfico ilustrando a distribuição das concentrações dos 4 compostos nas 11 camadas (Posição 18).

Posição 19

Na Posição 19, as concentrações mais elevadas de benzeno (2.717 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,3 metros (Camada 2), estando 2,33 metros acima do nível d'água. Para o hexano, as concentrações mais elevadas (1.540 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,3 metros (Camada 2), estando 2,33 metros acima do nível d'água. Para o xileno, as concentrações mais elevadas (75.277 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,3 metros (Camada 2), estando 2,33 metros acima do nível d'água. Para o etanol, as concentrações mais elevadas (3.634 mg/Kg) foram encontradas na profundidade de 0,6 metros (Camada 4), estando 2,03 metros acima do nível d'água. As concentrações dos 4 compostos dessa posição para todas as camadas podem ser visualizadas na Figura 75.

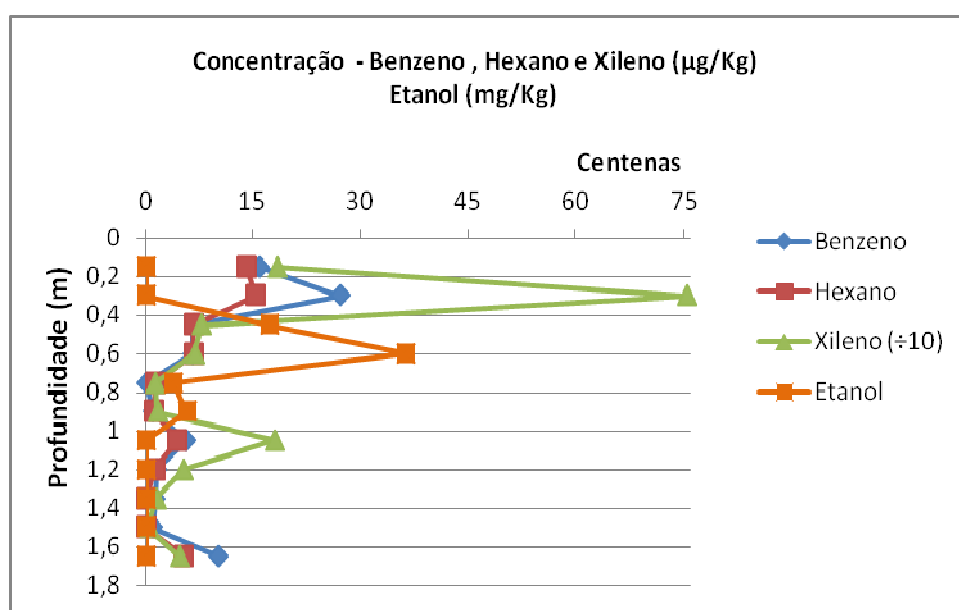


Figura 75: Gráfico ilustrando a distribuição das concentrações dos 4 compostos nas 11 camadas (Posição 19).

Posição 20

Na Posição 20, assim como na Posição 19, as concentrações mais elevadas de benzeno (1.867 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,3 metros (Camada 2), estando 2,33 metros acima do nível d'água. Para o hexano, as concentrações mais elevadas (9.194 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,6 metros (Camada 4), estando 2,03 metros acima do nível d'água. Para o xileno, as concentrações mais elevadas (41.684 $\mu\text{g/Kg}$) foram encontradas na profundidade de 0,3 metros (Camada 2), estando 2,33 metros acima do nível d'água. Para o etanol, as concentrações mais elevadas (3.914 mg/Kg) foram encontradas na profundidade de 0,75 metros (Camada 5), estando 1,88 metros acima do nível d'água. As concentrações dos 4 compostos dessa posição para todas as camadas podem ser visualizadas na Figura 76.

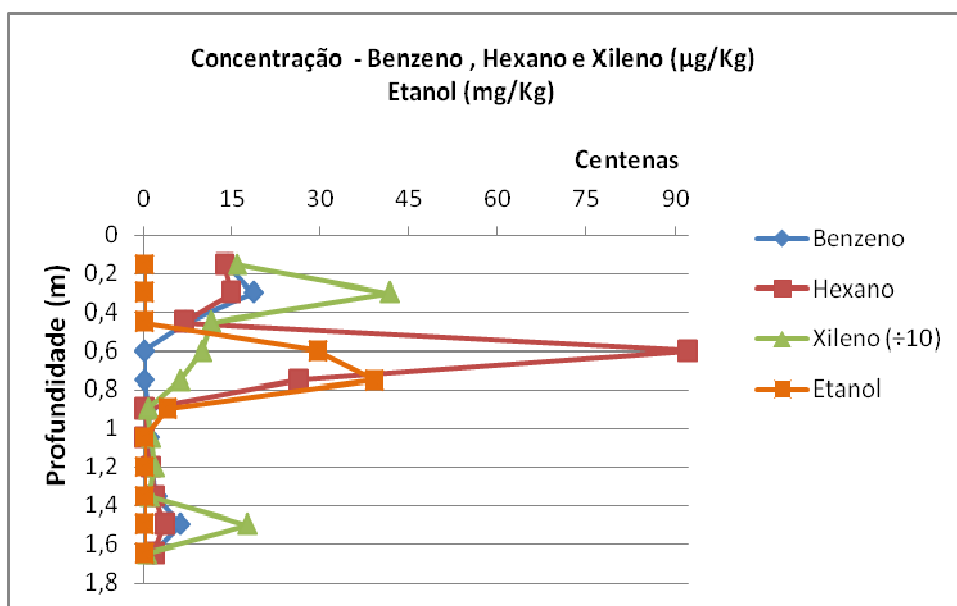


Figura 76: Gráfico ilustrando a distribuição das concentrações dos 4 compostos nas 11 camadas (Posição 20).

Depois de apresentadas as concentrações dos contaminantes para cada uma das 20 posições nas 11 diferentes profundidades (220 amostras), se faz necessário mostrar a distribuição lateral de cada contaminante para as diferentes profundidades, a fim de se visualizar a migração de cada um dos 4 compostos em 2D.

Antes de começar a apresentar a distribuição de cada um dos 4 compostos nas diferentes profundidades, se faz uma observação sobre todas as figuras a seguir, em que as concentrações mais elevadas de cada contaminante estão representadas pelas manchas brancas e rosas, enquanto as menores concentrações, pelas manchas verdes e amarela.

Abaixo, segue a distribuição de cada composto para as diferentes camadas:

Benzeno

Os resultados para o benzeno estão apresentados na Figura 77. É importante ressaltar que em todas as figuras, o intervalo das concentrações é de 1.000. A distribuição do benzeno para as *camadas* 3, 6, 7, 10 e 11 não está apresentada, pois suas concentrações estão abaixo de 2.000 $\mu\text{g/Kg}$ (ver ANEXO V), não sendo possível gerar o mapa.

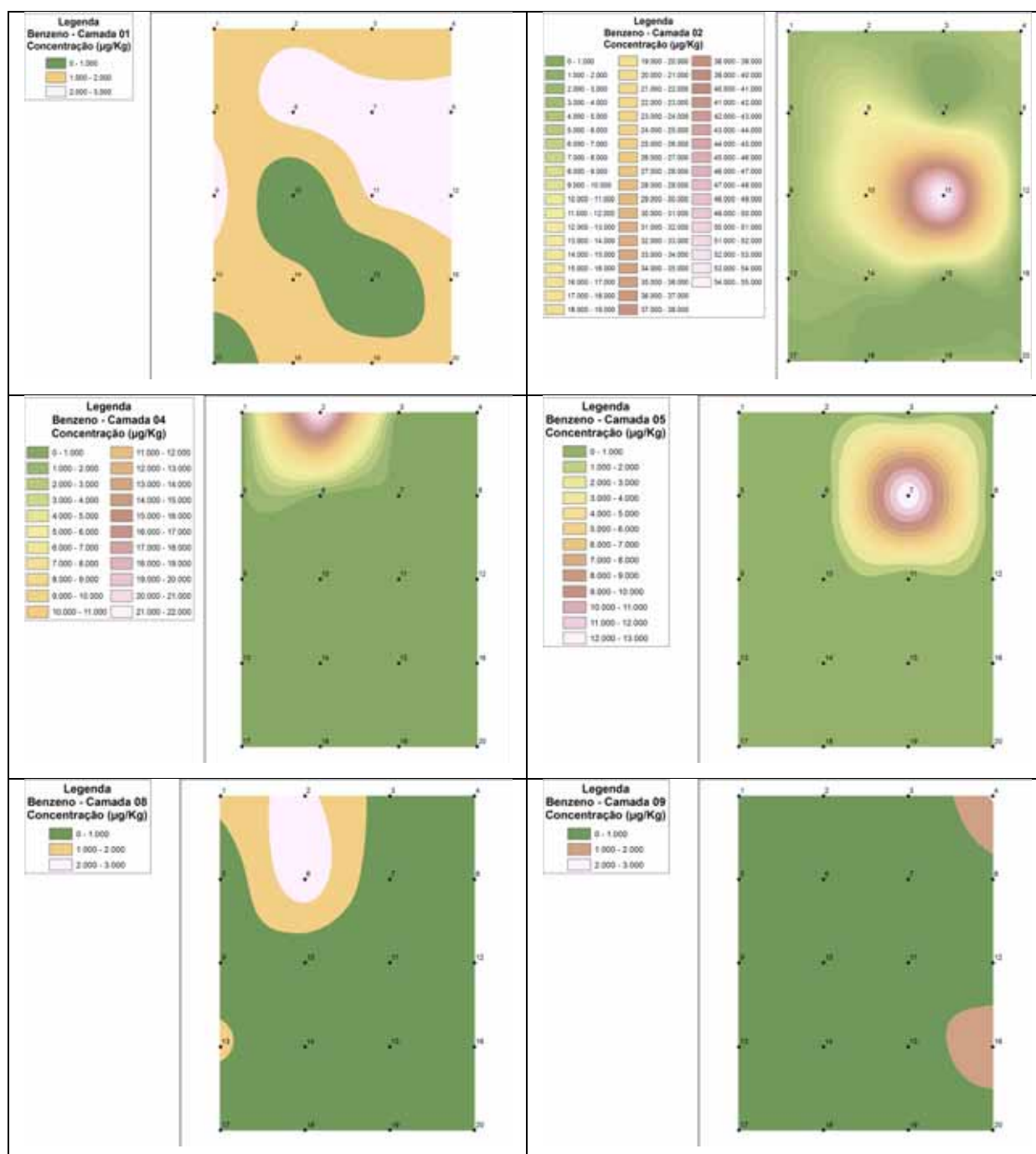
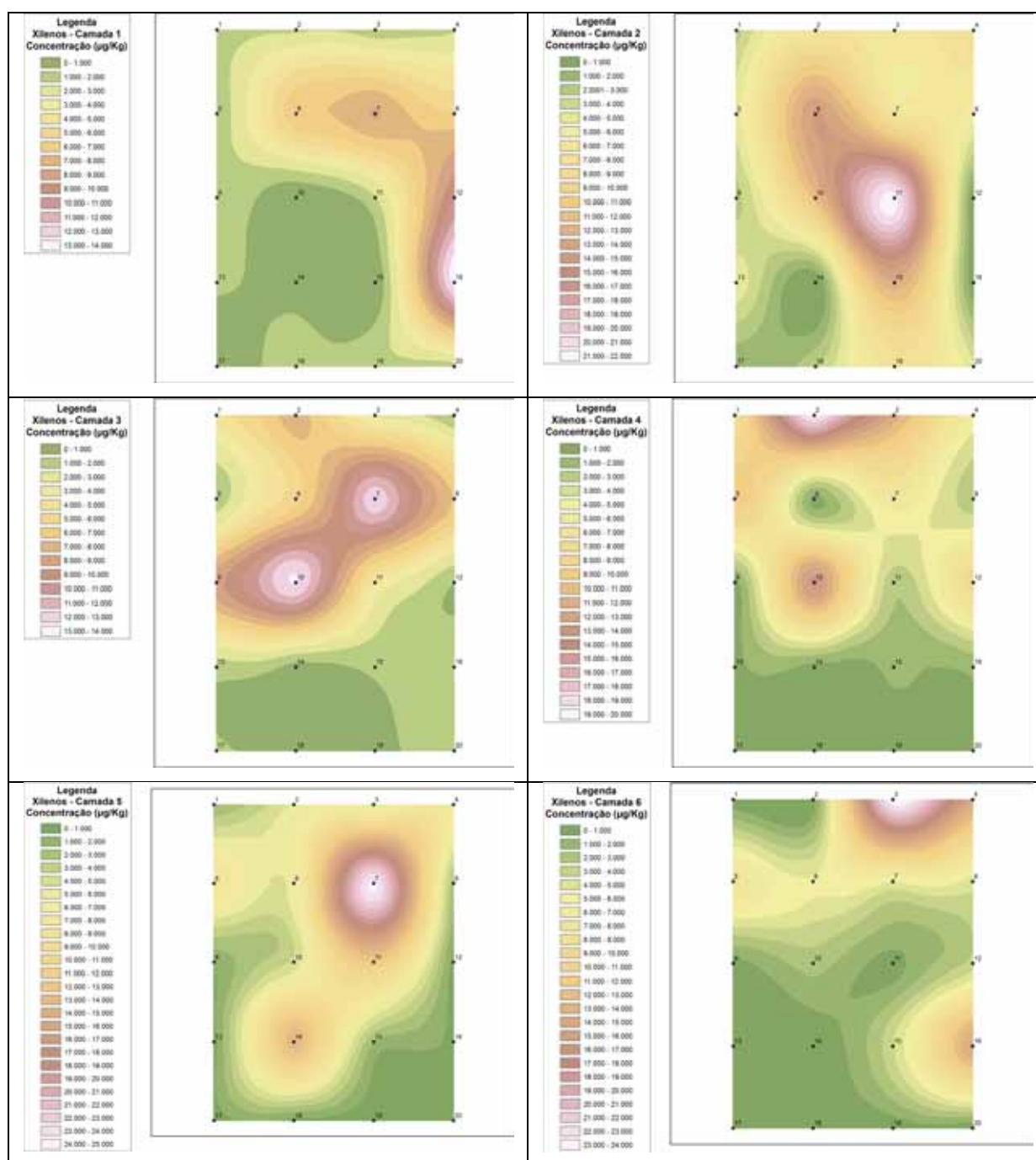


Figura 77: Distribuição das concentrações de benzeno nas *Camadas* 1, 2, 4, 5, 8 e 9.

Xilenos

Os resultados para os xilenos estão apresentados na Figura 78. É importante ressaltar que em todas as figuras, o intervalo das concentrações é de 1.000 e suas concentrações estão divididas por 10 (multiplicar por 10 para obter o valor real), a fim de facilitar a visualização no mesmo intervalo para todos os compostos.



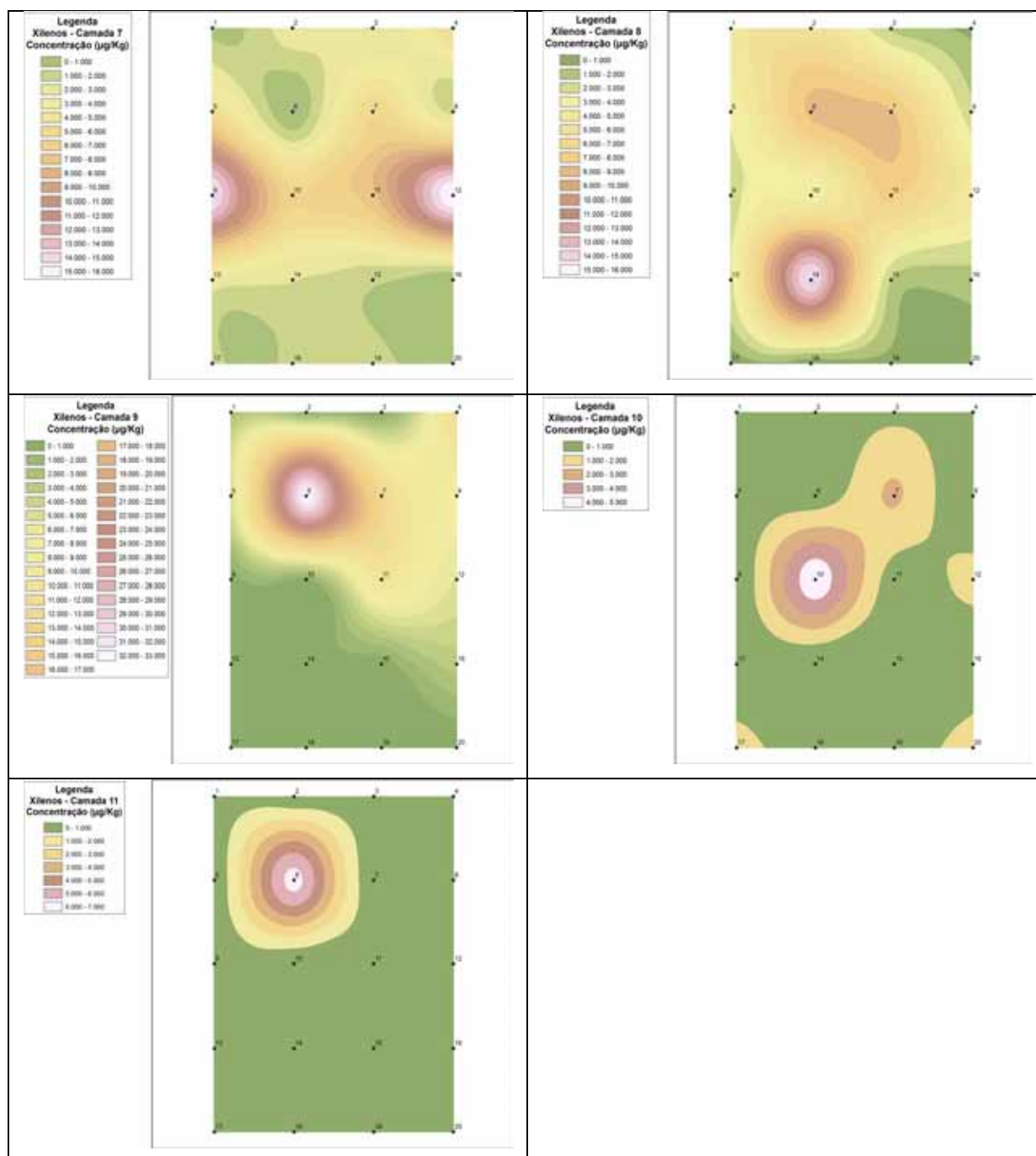
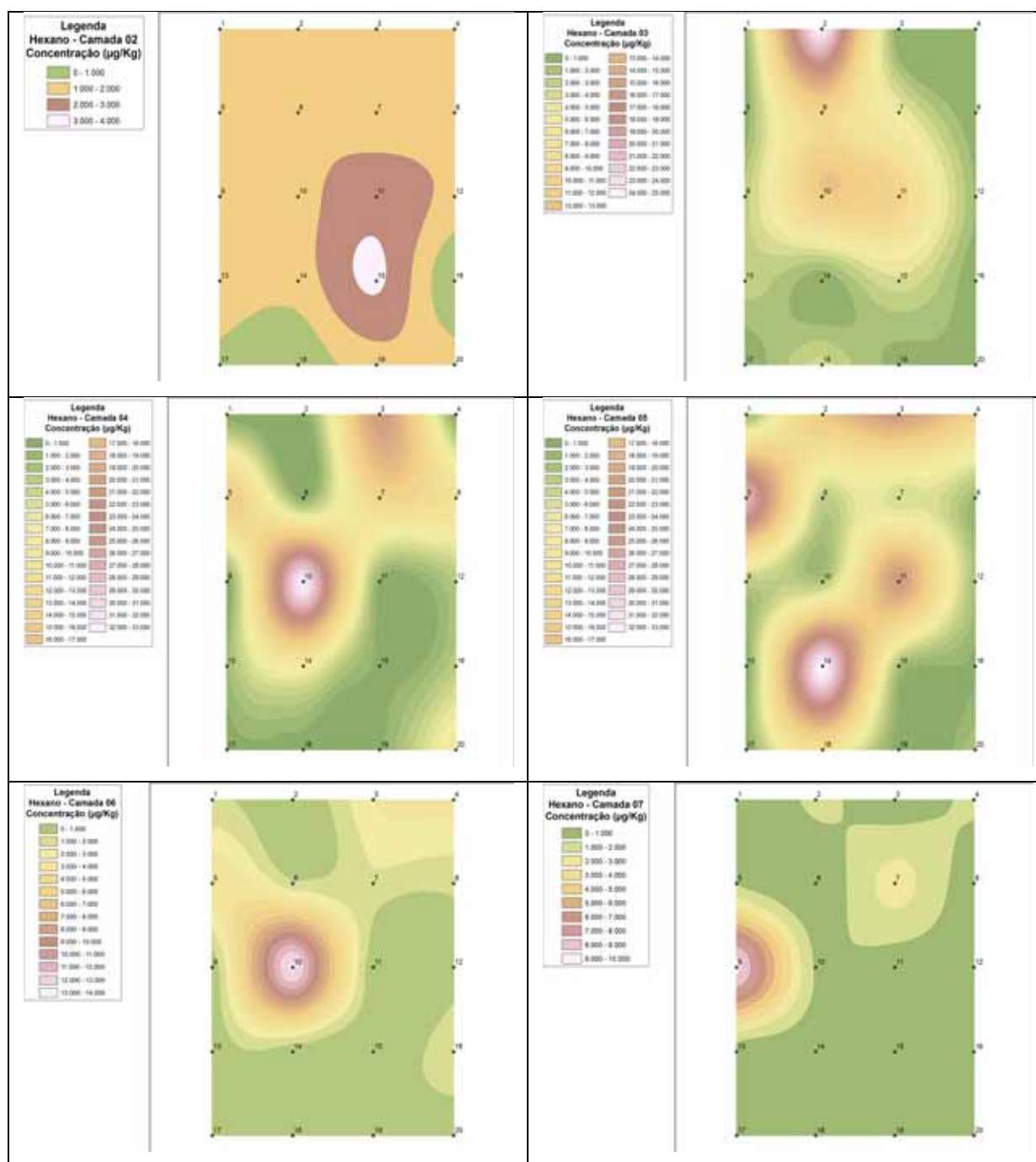


Figura 78: Distribuição das concentrações dos xilenos nas 11 profundidades (todas as camadas).

Hexano

Os resultados para o hexano estão apresentados na Figura 79. É importante ressaltar que em todas as figuras, o intervalo das concentrações é de 1.000. A distribuição do hexano para as *camadas* 1, 10 e 11 não está apresentada, pois suas concentrações estão abaixo de 2.000 $\mu\text{g/Kg}$ (ver ANEXO VII), não sendo possível gerar o mapa.



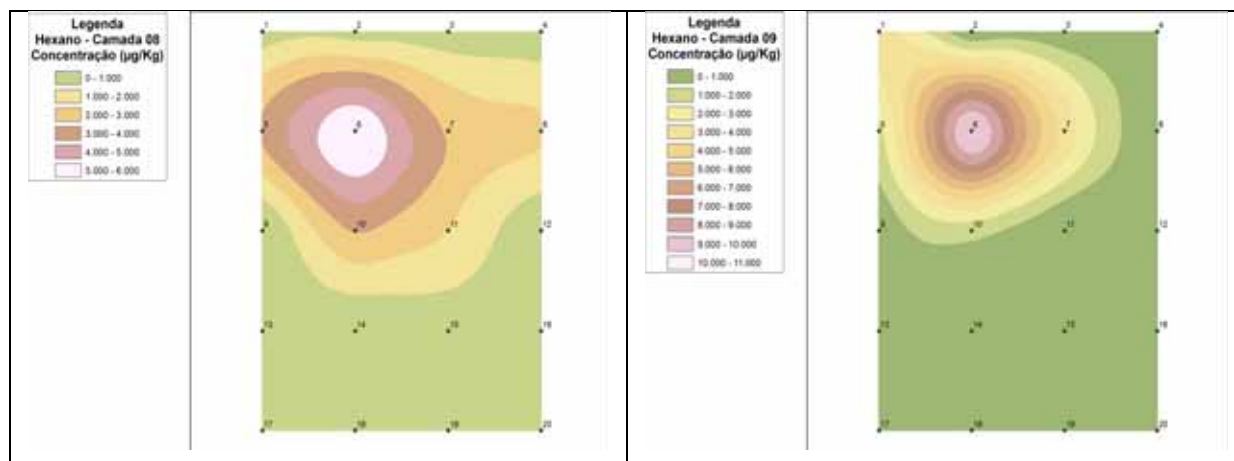


Figura 79: Distribuição das concentrações de hexano nas *Camadas* 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9.

Etanol

Os resultados para o etanol estão apresentados na Figura 80. É importante ressaltar que em todas as figuras, o intervalo das concentrações é de 1.000. A distribuição do etanol para as camadas 1, 8, 9, 10 e 11 não está apresentada, pois suas concentrações estão abaixo de 2.000 mg/Kg (ver ANEXO VIII), não sendo possível gerar o mapa.

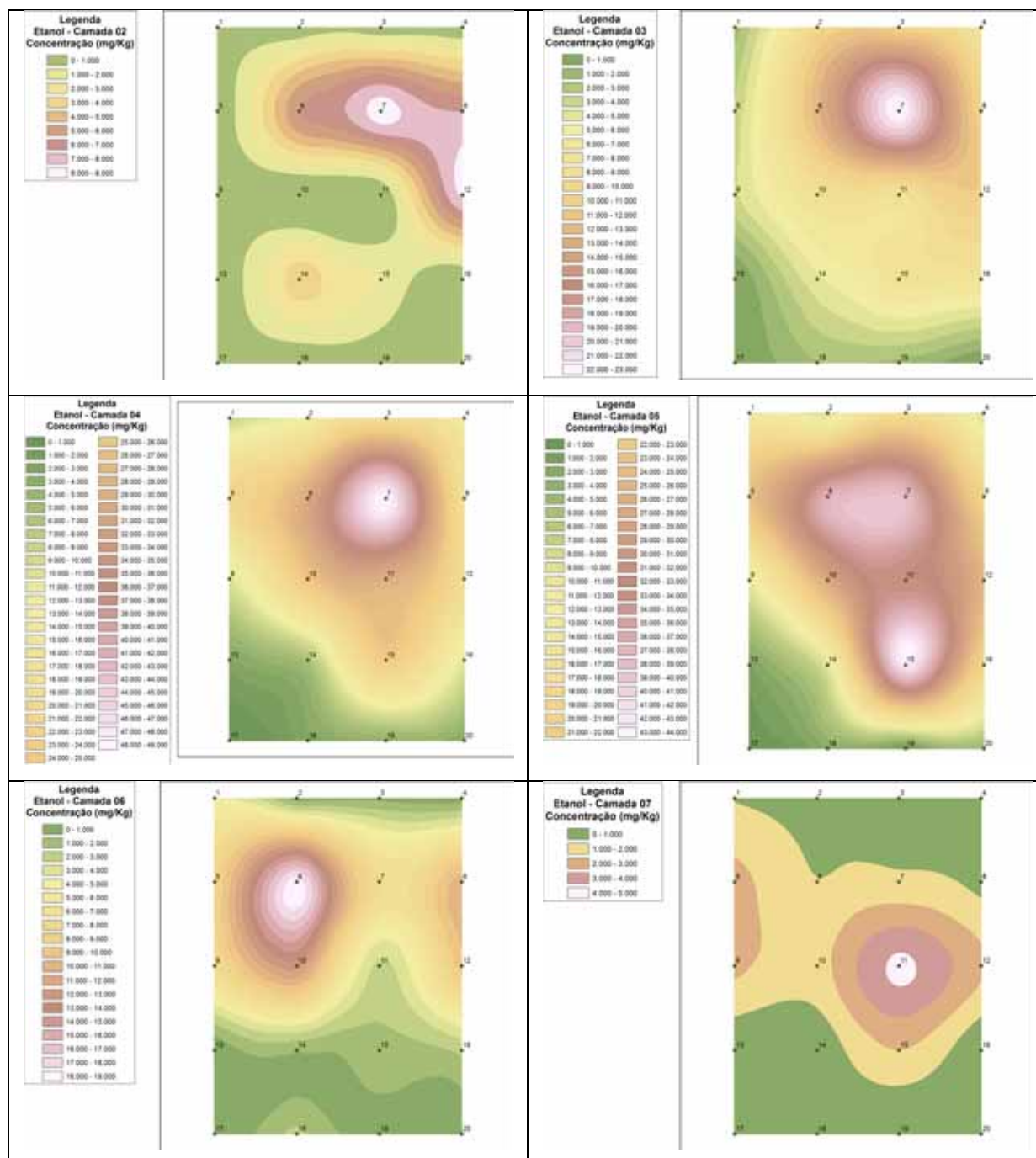


Figura 80: Distribuição das concentrações de etanol nas Camadas 2, 3, 4, 5, 6 e 7.

6.3.3. Teste da presença de NAPL e cálculo da saturação de NAPL

Após apresentar os resultados das concentrações, se faz necessário avaliar a presença ou não de fase separada e calcular a saturação de NAPL.

O cálculo da massa de cada composto por amostra foi feito utilizando as concentrações obtidas com base nas amostras de solo. A concentração encontrada no procedimento analítico foi multiplicada pelas dimensões do bloco ($0,2 \times 0,2 \times 0,15 = 0,006 \text{ m}^3 = 6 \text{ L}$). Esta, por sua vez foi multiplicada pela densidade aparente do solo ($1,3 \text{ kg/L}$ ou g/cm^3), chegando ao valor de $7,8 \text{ kg}$ de solo por bloco. Portanto, as concentrações dos compostos foram multiplicadas por $7,8$. As massas de benzeno, xilenos e hexano em cada amostra estão apresentadas nos Anexos IX, X e XI, respectivamente.

A solubilidade efetiva dos compostos (benzeno, xilenos e hexano) foi calculada segundo a Equação 2 (*item 3.3.2. – Fase Dissolvida*) e está apresentada na Tabela 19.

Tabela 19: Solubilidade efetiva dos compostos.

Compostos	Solubilidade (mg/L)	Fração molar	Solubilidade efetiva (mg/L)
Benzeno	1780	0,11	195,80
Xilenos	171	0,11	18,81
Hexano	11	0,59	6,49

Tendo a solubilidade efetiva dos compostos e o volume de água por amostra, que foi obtido pela Equação 18 (*item 5.3.5.*), pôde-se calcular a maior quantidade de massa que pode estar dissolvida na água (Equação 19 - *item 5.3.5.*). Os valores da massa máxima que pode estar dissolvida na água do solo para cada composto podem ser visualizados na Tabela 20.

Tabela 20: Massa máxima dos contaminantes que pode estar dissolvida na água do solo.

Massa que pode estar dissolvida na água (g)	Camadas										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Benzeno	0,36	0,35	0,37	0,37	0,37	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46
Xilenos	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Hexano	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02

De acordo com a Tabela 20, o valor máximo de massa que pode estar dissolvido na água do solo para o benzeno é de 0,46 g e o valor mínimo é de 0,35 g. Na planilha do Anexo IX, observa-se que a maior massa do benzeno é de 0,43 g (Camada 2), sendo maior que o valor máximo de massa que pode estar dissolvida na água do solo para a mesma camada (0,35 g). A maior massa de benzeno e a massa máxima que pode estar dissolvida na água do solo em cada uma das camadas estão apresentadas na Figura 81. Portanto, pelo menos uma camada apresenta uma massa maior que o valor máximo de massa que pode estar dissolvido na água do solo. Sendo assim, pode-se dizer que há evidência da presença de produto em fase separada.

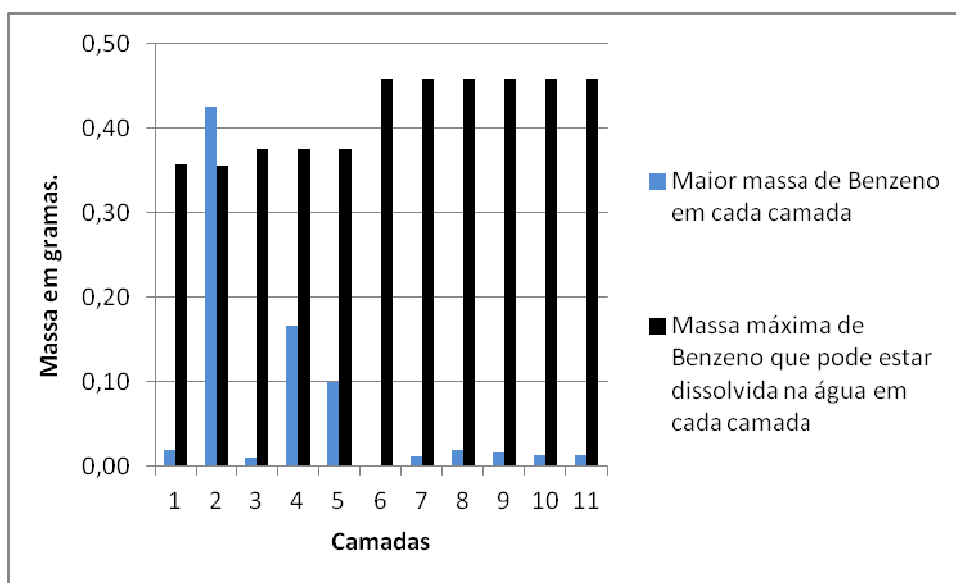


Figura 81: Gráfico mostrando a maior massa de Benzeno em cada camada vs a massa máxima de Benzeno que pode estar dissolvida na água do solo em cada camada.

Para os xilenos, o valor máximo de massa que pode estar dissolvido na água do solo é de 0,04 g e o valor mínimo é de 0,03 g. Na planilha do Anexo X, observa-se que a maior massa de xilenos é de 2,55 g (Camada 9), sendo maior que o valor máximo de massa que pode estar dissolvida na água do solo para a mesma camada (0,04 g). A maior massa de xilenos e a massa máxima que pode estar dissolvida na água do solo em cada uma das camadas estão apresentadas na Figura 82. Portanto, todas as camadas apresentam pelo menos uma massa maior que o valor máximo de massa que pode estar dissolvido na água do solo. Sendo assim, pode-se dizer que há evidência da presença de produto em fase separada.

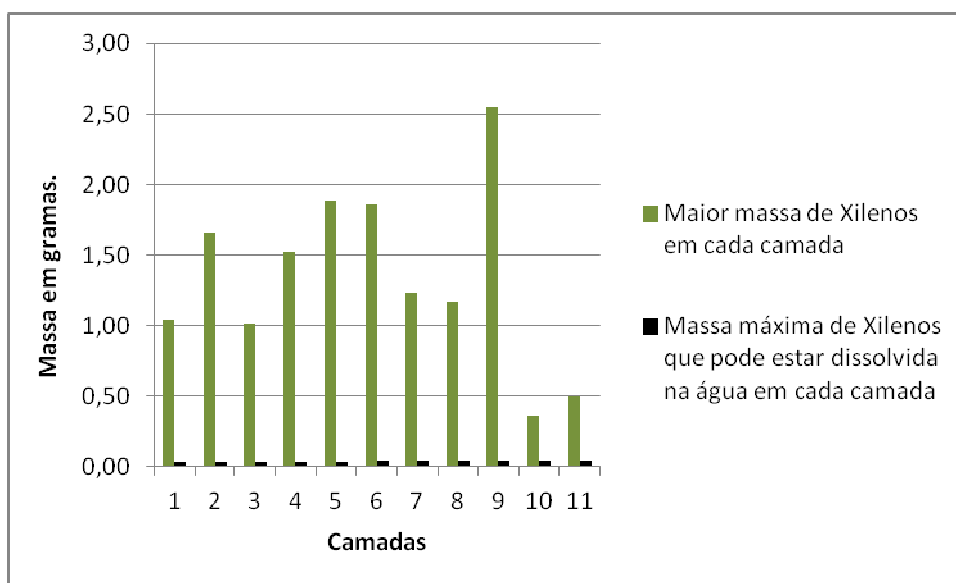


Figura 82: Gráfico mostrando a maior massa de Xilenos em cada camada vs a massa máxima de Xilenos que pode estar dissolvida na água do solo em cada camada.

Para o hexano, o valor máximo de massa que pode estar dissolvido na água do solo é de 0,02 g e o valor mínimo é de 0,01 g. Na planilha do *Anexo XI*, observa-se que a maior massa do hexano é de 0,25 (Camada 5), sendo maior que o valor máximo de massa que pode estar dissolvida na água do solo para a mesma camada (0,01 g). A maior massa de hexano e a massa máxima que pode estar dissolvida na água do solo em cada uma das camadas estão apresentadas na Figura 83. Portanto, mais de uma camada apresenta pelo menos uma massa maior que o valor máximo de massa que pode estar dissolvido na água do solo. Sendo assim, pode-se dizer que há evidência da presença de produto em fase separada.

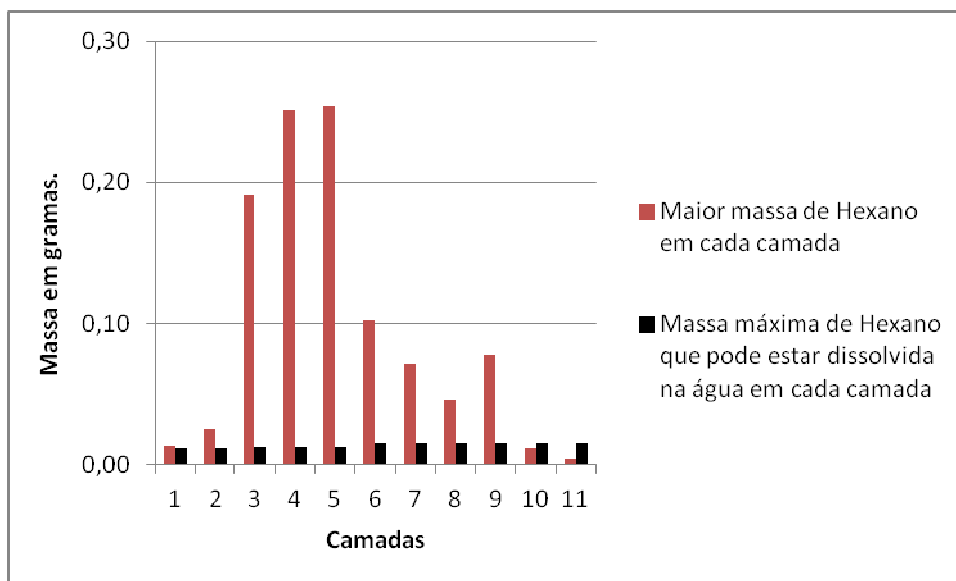


Figura 83: Gráfico mostrando a maior massa de Hexano em cada camada vs a massa máxima de Hexano que pode estar dissolvida na água do solo em cada camada.

Portanto, os blocos que apresentaram massa maior do que poderia estar dissolvida na água do solo é uma evidencia que existe produto em fase separada. Para esses blocos, faz-se necessário apresentar o valor de saturação de NAPL calculada (Tabelas 21 e 22). A saturação de NAPL foi obtida segundo a Equação 21 (item 5.3.5.).

O valor de saturação de NAPL do benzeno não será apresentado em tabela, pois somente a *Amostra/Posição 1* da *Camada 2* apresenta massa maior do que poderia estar dissolvida na água do solo. O valor de saturação de NAPL nessa amostra é $5,33 \times 10^{-6}$.

Tabela 21: Saturação de NAPL para os xilenos (somente para as massas maiores que a massa máxima que poderia estar dissolvida na água do solo).

Saturação de NAPL (Xilenos)	Camadas										
Amostras	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	4,28E-05	6,59E-05	1,15E-04	1,73E-04	4,67E-05	-	1,74E-05	1,23E-04	5,86E-05	-	-
2	5,39E-05	1,83E-04	1,92E-04	4,94E-04	1,30E-04	-	7,60E-05	1,44E-04	-	-	-
3	3,57E-05	1,74E-04	6,78E-05	2,97E-04	1,24E-04	6,47E-04	5,39E-05	4,83E-05	-	2,06E-05	-
4	5,55E-05	1,99E-04	1,78E-05	1,24E-04	1,78E-04	3,95E-04	1,41E-04	1,94E-05	3,00E-04	-	-
5	3,95E-05	1,14E-04	3,29E-05	2,43E-04	1,96E-04	2,08E-04	1,48E-04	8,75E-05	1,44E-04	-	-
6	2,04E-04	3,69E-04	1,41E-04	1,80E-05	1,42E-04	1,41E-04	2,22E-06	-	8,87E-04	-	1,73E-04
7	2,46E-04	1,82E-04	3,20E-04	1,49E-04	6,13E-04	1,37E-04	1,60E-04	2,20E-04	3,47E-04	5,83E-05	-
8	1,87E-04	1,44E-04	1,74E-04	6,16E-05	6,26E-05	1,26E-04	5,01E-05	6,39E-05	2,14E-04	-	-
9	5,59E-05	6,79E-05	2,15E-04	1,69E-05	3,17E-05	1,89E-05	4,08E-04	6,82E-05	-	-	-
10	-	3,01E-04	3,31E-04	3,35E-04	1,09E-04	6,70E-05	1,67E-04	9,49E-05	-	1,26E-04	-
11	5,93E-05	5,59E-04	1,00E-04	5,71E-05	3,02E-04	1,83E-05	2,09E-04	1,99E-04	2,71E-04	-	-
12	3,09E-04	-	2,63E-05	1,90E-04	1,36E-05	9,42E-05	4,30E-04	1,21E-04	1,59E-04	3,50E-05	-
13	3,63E-05	1,22E-04	3,92E-05	1,61E-05	1,44E-05	-	7,67E-05	7,45E-05	-	-	-
14	1,75E-05	-	1,42E-05	1,44E-05	3,44E-04	-	5,63E-05	4,09E-04	-	-	-
15	-	3,33E-04	3,11E-05	3,17E-05	5,09E-05	1,06E-04	3,36E-05	5,38E-05	-	-	-
16	4,08E-04	-	4,69E-05	3,45E-05	1,93E-05	3,85E-04	2,72E-06	-	9,27E-05	-	-
17	-	2,78E-05	3,12E-05	1,41E-05	-	1,50E-05	3,47E-05	2,62E-06	-	4,10E-05	-
18	5,21E-05	7,44E-05	2,32E-05	1,37E-05	1,43E-05	1,54E-05	3,13E-05	1,97E-06	-	-	-
19	5,61E-05	1,97E-04	1,97E-05	1,71E-05	-	-	4,89E-05	1,42E-05	-	-	-
20	4,83E-05	1,09E-04	2,86E-05	2,50E-05	1,55E-05	-	2,93E-06	-	-	4,78E-05	-

Tabela 22: Saturação de NAPL para o hexano (somente para as massas maiores que a massa máxima que poderia estar dissolvida na água do solo).

Saturação de NAPL (Xilenos)	Camadas										
Amostras	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	5,74E-06	4,92E-06	-	-	-	-	-	-	1,16E-05	-	-
2	6,16E-06	6,03E-06	8,18E-05	-	5,39E-05	-	-	-	-	-	-
3	-	5,42E-06	-	6,97E-05	7,23E-05	1,07E-05	-	-	-	-	-
4	5,97E-06	5,08E-06	-	-	4,83E-05	1,19E-05	-	-	-	-	-
5	6,56E-06	5,24E-06	-	5,10E-05	9,32E-05	1,30E-05	-	1,13E-05	-	-	-
6	6,13E-06	6,36E-06	3,29E-05	-	1,35E-05	-	-	2,12E-05	3,59E-05	-	-
7	5,92E-06	5,07E-06	1,70E-05	4,51E-05	1,67E-05	-	-	1,03E-05	1,30E-05	-	-
8	6,04E-06	5,42E-06	-	3,49E-05	5,73E-06	-	-	-	-	-	-
9	6,20E-06	5,52E-06	7,91E-06	-	1,24E-05	-	3,29E-05	-	-	-	-
10	-	5,65E-06	3,91E-05	1,08E-04	1,01E-05	4,69E-05	-	1,10E-05	-	-	-
11	6,79E-06	9,05E-06	3,29E-05	-	7,10E-05	-	-	-	-	-	-
12	6,00E-06	5,57E-06	-	1,07E-05	7,01E-06	-	-	-	-	-	-
13	5,34E-06	5,53E-06	8,14E-06	5,77E-06	-	-	-	-	-	-	-
14	-	5,01E-06	-	2,73E-05	1,08E-04	-	-	-	-	-	-
15	-	1,10E-05	1,23E-05	-	8,22E-06	-	-	-	-	-	-
16	6,38E-06	-	-	1,27E-05	-	-	-	-	-	-	-
17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18	-	-	1,13E-05	-	3,41E-05	-	-	-	-	-	-
19	5,68E-06	5,32E-06	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20	5,47E-06	5,13E-06	-	3,07E-05	8,80E-06	-	-	-	-	-	-

O maior valor encontrado de saturação para o benzeno foi de $5,33 \times 10^{-6}$, para o hexano foi de $1,08 \times 10^{-4}$ e para os xilenos foi de $8,87 \times 10^{-4}$, sendo valores bem menores que o valor de 0,2 da saturação (líquido residual) adotado no cálculo para determinação do volume de contaminante a ser utilizado (*Item 5.3.1.1.*). Portanto, em relação à saturação adotada, os valores de saturação encontrados estão bem abaixo do esperado.

Observa-se que existe um padrão nas amostras que deram NAPL, onde os valores encontrados situam-se em maior quantidade nas camadas mais superficiais (*Camada* de 1 a 8), com exceção dos xilenos na *Amostra/Posição* 6 da *Camada* 9 (maior saturação encontrada para o composto). Isso pode ser explicado, pois nas camadas mais superficiais estão as maiores concentrações dos compostos.

6.3.4. Cálculo da massa de cada contaminante retido no solo

Neste item, se faz necessário calcular a massa de cada contaminante recuperada em cada camada para comparar com a massa derramada. A massa derramada de cada um dos 4 compostos será calculada baseado na densidade de cada composto. Sabe-se que o volume total de contaminante derramado foi 27 L, sendo 3 L de benzeno, 3 L de xilenos, 16 L de hexano e 5 L de etanol. As densidades do benzeno, xilenos, hexano e etanol são respectivamente, 876,5; 870; 660 e 789,3 g/L (Tabela 7). Tendo o volume derramado de cada composto e sua respectiva solubilidade, se utilizou a equação da densidade para calcular a massa derramada de cada composto. Os resultados estão apresentados na Tabela 23.

Tabela 23: Valores das massas derramadas para os compostos Benzeno, Xilenos, Hexano e Etanol.

Contaminante	Massa Derramada (g)
Benzeno	2630
Xilenos	2610
Hexano	10560
Etanol	3947

A massa de cada contaminante recuperada por camadas está apresentada na Tabela 24 e Figura 84. Como já foi citado em *Teste da presença de NAPL e cálculo da saturação de NAPL (item 6.3.3.)*, as massas de benzeno, xilenos e hexano em cada amostra estão apresentadas nos Anexos IX, X e XI, respectivamente.

Tabela 24: Massa recuperada de Benzeno, Xilenos, Hexano e Etanol por camada.

Camada	Massa Recuperada(g) Benzeno	Massa Recuperada(g) Xilenos	Massa Recuperada(g) Hexano	Massa Recuperada(g) Etanol
1	0,24	4,88	0,16	0,39
2	0,96	9,60	0,23	272,83
3	0,11	6,06	0,59	1.021,18
4	0,22	7,16	0,95	2.414,46
5	0,11	7,45	1,33	2.692,34
6	0,01	6,89	0,25	700,91
7	0,07	6,17	0,16	161,05
8	0,10	5,79	0,17	18,37
9	0,08	7,32	0,17	0,39
10	0,05	1,10	0,04	0,39
11	0,08	0,64	0,04	0,39
Total	2,02	63,06	4,10	7.282,70

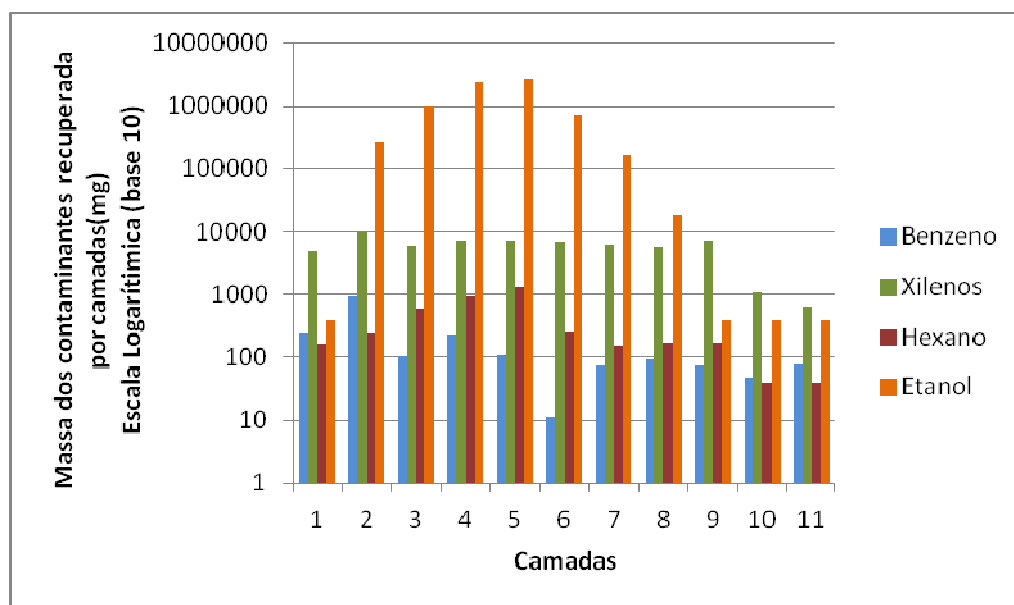


Figura 84: Gráfico mostrando a relação da massa recuperada de Benzeno, Xilenos, Hexano e Etanol por camada.

Do total de benzeno derramado (2.630 g), a massa total recuperada foi de 2,02 g, representando apenas 0,08% do total derramado. A massa derramada dos xilenos foi de 2.610 g e a massa total recuperada foi de 63,06 g, representando apenas 2,42% do total derramado. Para o hexano, a massa derramada foi de 10.560g e a massa total recuperada foi de 4,10 g, representando 0,04% do total derramado. Entretanto, para o etanol, a massa derramada foi de 3.947 g e a massa total recuperada foi 7.282.70 g, representando 184% do total derramado (Figura 85).

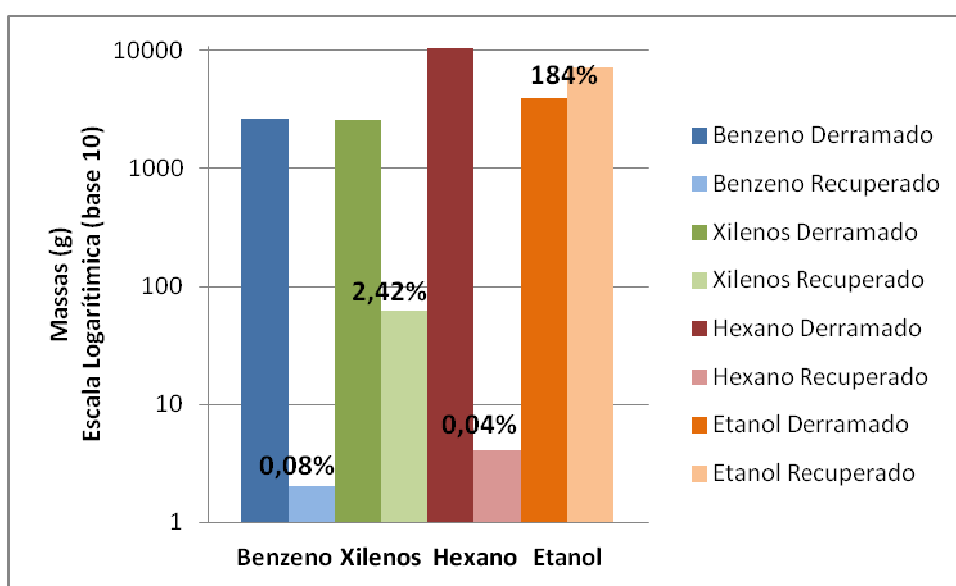


Figura 85: Gráfico mostrando a relação da massa derramada vs massa recuperada de Benzeno, Xilenos, Hexano e Etanol.

Como se pode observar na Figura 85, a massa recuperada para os hidrocarbonetos foi baixa, provavelmente devido ao tipo de amostragem, pois a homogeneização dos blocos dentro do saco plástico pode não ter sido suficiente para distribuir fase residual. Sendo assim, nesse processo, pode-se ter perdido muita fase residual (ficado no restante do bloco), fazendo com que as amostras não sejam tão representativas assim.

Além do tipo de amostragem onde se pode ter perdido muita fase residual, é importante discutir se a perda por volatilização (tanto no período da escavação quanto no processo de homogeneização dos blocos) foi significativa.

Em Freitas e Barker (2013) foi realizado um teste prévio com três tamanhos diferentes de amostras (40 100 e 250 mL). Esse teste demonstrou que a perda por volatilização de compostos de hidrocarbonetos (BTEX, TMBs e naftaleno) foi significativa, variando de 35 a 55% ($32 \pm 3\%$; $34 \pm 18\%$; $55\% \pm 7$; $45 \pm 5\%$; $43 \pm 5\%$ e $-42 \pm 4\%$ para o etanol, benzeno, tolueno, etilbenzeno, p, m-xileno e o-xileno, respectivamente), o que pode evidenciar essa massa recuperada baixa do presente estudo.

As propriedades apresentadas na Tabela 7, tais como a pressão de vapor (transferência de massa da fase livre ou residual para a fase vapor) e a constante de Henry (transferência de massa da fase dissolvida para a fase vapor) de cada composto, também podem ajudar a entender melhor essa recuperação da massa derramada. Sabe-se que a maior pressão de vapor entre os hidrocarbonetos é a do hexano (0,204 atm), seguida da do benzeno (0,126 atm), enquanto a das dos xilenos é a menor (0,010 atm). A pressão de vapor do etanol (0,08 atm) só é maior que as dos xilenos (Figura 86).

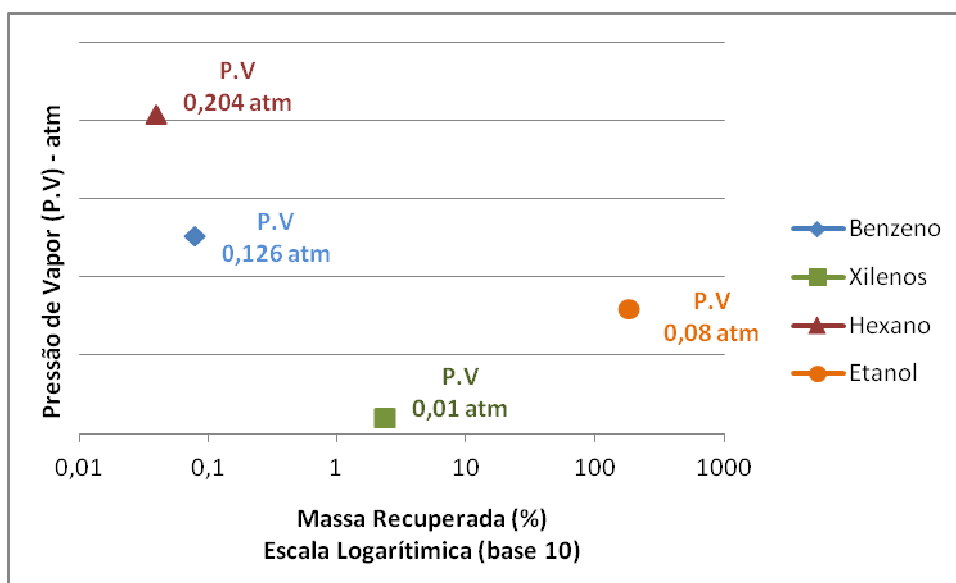


Figura 86: Gráficos mostrando a relação da pressão de vapor vs massa recuperada (%) de Benzeno, Xilenos, Hexano e Etanol.

De acordo com a Figura 86, pode-se dizer que quanto maior a pressão de vapor dos hidrocarbonetos, como no caso do hexano, maior sua volatilização e, conseqüentemente

menor sua massa recuperada. Entretanto, quanto menor a pressão de vapor, menor sua volatilização e, conseqüentemente maior sua massa recuperada.

O etanol é um composto hidrofílico e apresenta uma baixa constante de Henry (0,00507 L atm/mol), enquanto o benzeno e os xilenos apresentam uma constante de Henry intermediária (5,57 e 6,4 L atm/mol, respectivamente). Entretanto, o hexano apresenta uma alta constante de Henry (1.830 L atm/mol) (Figura 87).

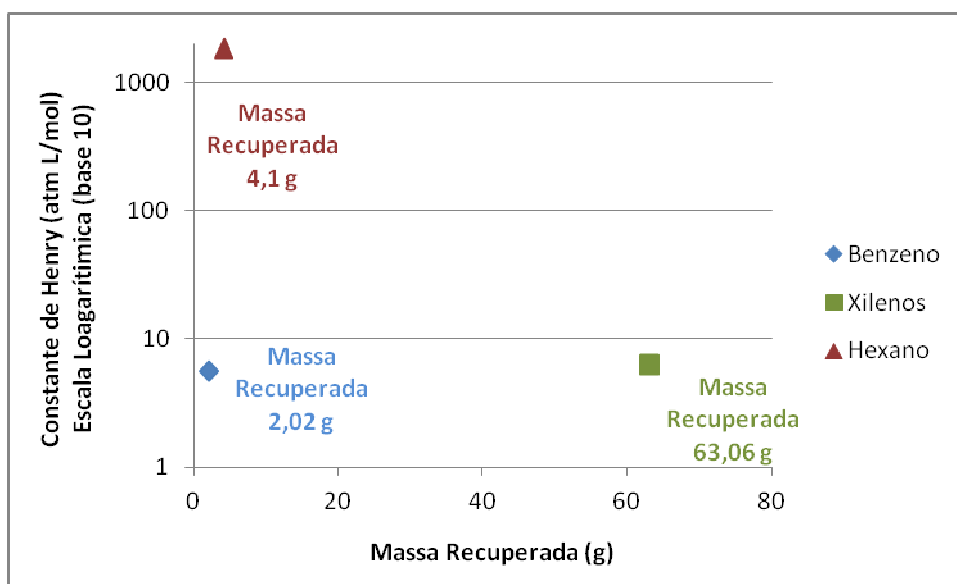


Figura 87: Gráficos mostrando a relação da constante de Henry vs massa recuperada de Benzeno, Xilenos, Hexano. O etanol não está presente no gráfico, pois sua massa recuperada é muito maior que a dos demais compostos.

Através da pressão de vapor e da constante de Henry de cada composto, pode-se entender um pouco melhor as massas recuperadas e dizer que o etanol praticamente não sofreu volatilização, enquanto os hidrocarbonetos provavelmente sofreram uma grande volatilização em relação ao etanol. A maior correlação com a pressão de vapor que com a constante de Henry indicam que a volatilização aconteceu principalmente do produto em fase pura, e não em fase dissolvida.

Outro fator que tem que ser ressaltado e pode ser importante para o entendimento dessa recuperação baixa da massa dos hidrocarbonetos, está na questão se a área de escavação foi ou não suficiente para recuperar toda a massa derramada. Ao todo, foram 11 camadas de

blocos escavados, totalizando 1,65 metros de profundidade. Analisando o que foi exposto até agora, as concentrações da área, de um modo geral, estão mais superficiais, não se presenciando tanto nas camadas inferiores (ver Figuras de 57 a 76, onde existe um acúmulo em aproximadamente 0,3 m e outro pico em aproximadamente 0,8 m). Por exemplo, para o benzeno, as concentrações mais elevadas situam-se na *Camada 2* (Anexo V e Figura 77); para os xilenos, as concentrações mais elevadas situam-se nas *Camadas 4, 5 e 9* (Anexo VI e Figura 78); para o hexano, as concentrações mais elevadas situam-se nas *Camadas 3, 4 e 5* (Anexo VII e Figura 79); para o etanol, as concentrações mais elevadas situam-se nas *Camadas 3, 4 e 5* (Anexo VIII e Figura 80). De acordo com as figuras de distribuição dos contaminantes (Figuras 77 a 80), observa-se que as maiores concentrações estão no centro da área escavada, principalmente na região da Posição 7/11. Essas concentrações altas na região da Posição 7/11, principalmente a maiores profundidades, podem ser efeito da migração do NAPL pela raiz encontrada nessa posição, sendo um caminho preferencial adotado pelos compostos. Portanto, uma análise prévia dos resultados das concentrações, indica que a área da escavação e a profundidade foram suficientes.

A parte analítica também pode ter influenciado, pois mesmo as amostras que as concentrações estavam abaixo do limite de quantificação (LQ), apresentam pequenas concentrações. Outros fatores que também podem ter causado interferência na análise das amostras são os solventes (diluição com água, em alguns casos na ordem de 100 vezes), reagentes (metanol), objetos de vidro e outros equipamentos de preparação da amostra. Ainda no processo analítico, pode ter ocorrido contaminação cruzada, isto é, quando amostras com altas concentrações são analisadas sequencialmente com amostras com baixas concentrações. Para os hidrocarbonetos, primeiramente, sempre que possível, foram feitas as análises das amostras com concentrações mais baixas para as amostras com concentrações mais elevadas (essas amostras eram selecionadas através do olfato, quanto mais forte o cheiro, mais alta as concentrações). Diferentemente dos hidrocarbonetos, onde suas concentrações foram encontradas em todas as 11 camadas, as concentrações de etanol foram encontradas somente da *Camada 2* até a *Camada 8* (nas demais camadas, as concentrações estão abaixo do LQ). Como as concentrações de etanol foram encontradas somente nessas camadas, a contaminação cruzada pode ter sido mais expressiva do que para os hidrocarbonetos, fazendo com que as amostras mais contaminadas contaminassem as amostras menos contaminadas. Outro fator que pode ter influenciado nessa diferença de massa foi o desenvolvimento da metodologia para achar o etanol, pois esse composto apresenta um baixo peso molecular, o

que dificulta a análise por CG/MS. Sendo assim, o etanol tem que ser analisado em concentração maior. Portanto, esses fatores podem ser uma explicação do porque a recuperação de etanol foi maior que a massa derramada no solo.

Também se pode pensar que a biodegradação teve um papel importante na recuperação baixa da massa dos hidrocarbonetos, porém sabe-se que entre os quatro compostos, o etanol é o mais facilmente biodegradado, constituindo uma demanda significativa de oxigênio (FREITAS AND BARKER, 2013; POWERS et al, 2001). Portanto, como se recuperou mais do que foi derramado de etanol, e levando em consideração que o tempo de permanência dos compostos no solo foi relativamente curto (7 dias), a biodegradação não deve ter sido relevante.

Assim como na biodegradação, o etanol é o mais afetado em caso de chuva, pois é o mais solúvel entre os quatro compostos. Como foi apresentando no começo desse capítulo, no dia do derramamento (01/10/2013) teve precipitação de aproximadamente 18 mm, no dia seguinte de aproximadamente 38 mm e no dia 04/10 de aproximadamente 27 mm. Com a presença da água em forma de chuva, os quatro compostos poderiam ser um pouco dissolvidos e levados para a água subterrânea. Entretanto, como foi exposto, o etanol é o mais solúvel entre os compostos e foi totalmente recuperado, o que inviabiliza essa hipótese.

Em oposição a massa total recuperada de etanol do presente estudo, em Freitas e Barker (2013), a recuperação de etanol foi muito baixa, representando aproximadamente 0,001% do total derramado. Ainda segundo Freitas e Barker (2013), a massa do etanol na zona fonte diminuiu quase que linearmente com o tempo, partindo de aproximadamente 86% no dia 58, para 68% no dia 232, e finalmente para 0,001% no dia 398 após o derramamento. É importante ressaltar que apesar da massa recuperada de etanol ser baixa, a maior parte etanol permaneceu na zona fonte por um período relativamente longo (mais de 200 dias).

Portanto, as amostras de solo coletadas indicam que a maior parte das concentrações de hidrocarbonetos e do etanol ficou nas camadas mais superficiais, não atingindo o nível d'água.

6.3.5. Comparando o comportamento dos compostos com as propriedades dos diferentes horizontes

Antes de comparar o comportamento dos compostos com as propriedades dos diferentes horizontes, se faz necessário apresentar o teor de umidade de todas as posições/amostras para todas as camadas. O teor de umidade foi calculado segundo a Equação 11 (*Item 5.1.2.5.*) e está apresentado no Anexo XII. Na Figura 88, podem-se observar os valores médios do teor de umidade por camada.

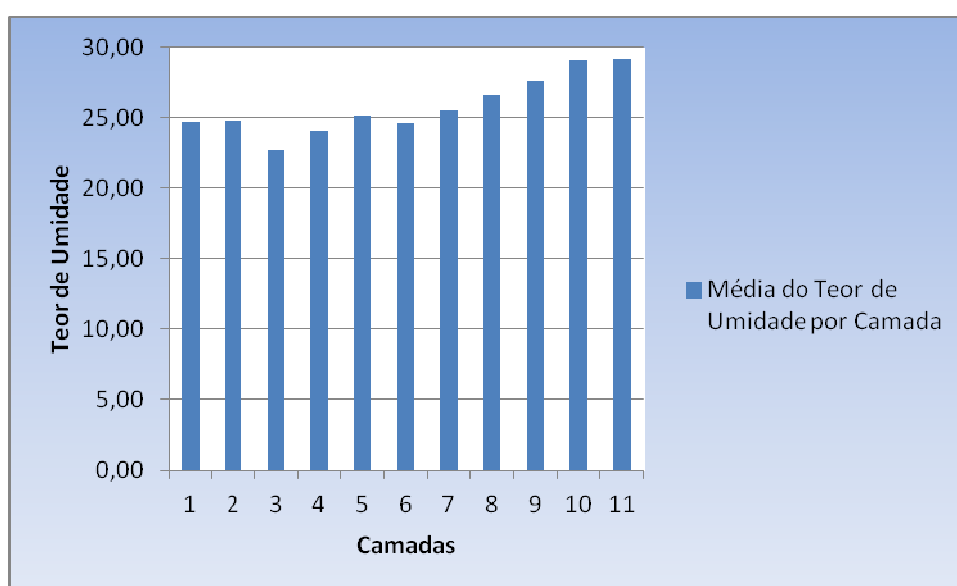


Figura 88: Gráficos mostrando a média do Teor de Umidade das Amostras por Camada.

A maior parte do etanol ficou retida nas regiões dos horizontes Bw1 e Bw2 (Figura 89) (Camadas 3, 4, 5 e 6), onde o grau de saturação era mais alto (0,54 e 0,71, respectivamente). Dentre as camadas 3, 4, 5 e 6, a maior parte da massa recuperada de etanol foi encontrada na *Camada 5* (interface entre o horizonte Bw1 e Bw2), onde o teor de umidade era de 25,16 % (o maior entre as quatro camadas). Isso poderia ser esperado, pois o etanol prefere ficar onde se tem uma maior presença de água. A média da condutividade hidráulica de laboratório para o Horizonte Bw1 e Bw2 é $1,2 \times 10^{-4}$ (imersão de 04 h) e $2,26 \times 10^{-5}$ m/s (imersão de 24 h) e $4,8 \times 10^{-6}$ (imersão de 04 h) e $1,11 \times 10^{-5}$ m/s (imersão de 24 h), respectivamente.

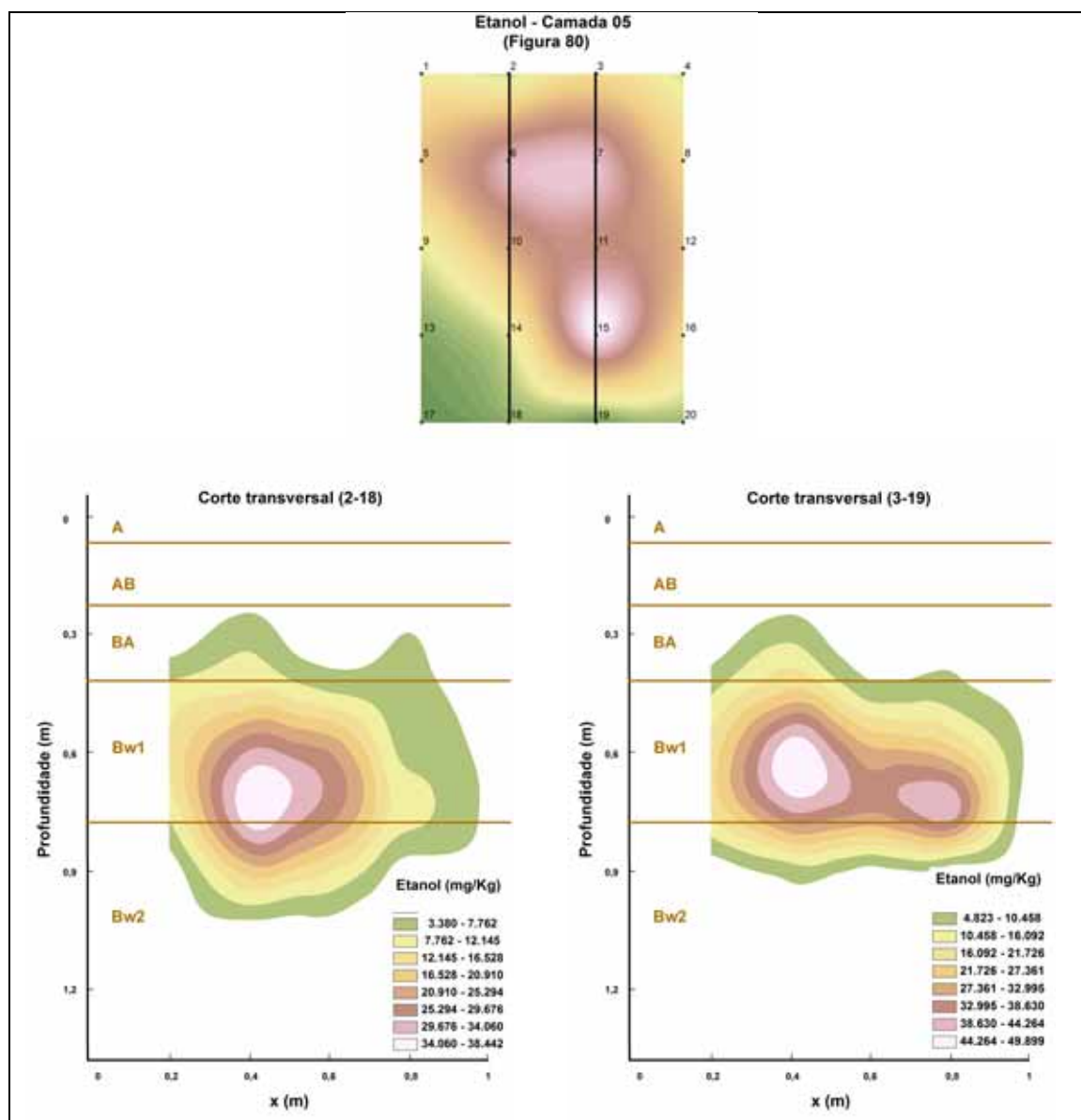


Figura 89: Seção transversal do Etanol.

Em questões comparativas, no experimento de Freitas e Barker (2013), observou-se também que a maior parte de etanol não atingiu o nível d'água, ficando acumulado na parte superior da franja capilar e na zona não saturada acima dela. Ainda no mesmo experimento, observou-se também que a maior parte do etanol foi localizada em regiões onde a saturação aquosa era inferior a 0,9.

A maior parte do benzeno e dos xilenos ficou retida na interface entre o horizonte AB e o horizonte BA (Figura 90 e 91, respectivamente) (Camada 2), onde o grau de saturação era

menor (0,53) em relação aos outros horizontes, e a média do teor de umidade era de 24,76 %. A média da condutividade hidráulica de laboratório para o Horizonte BA é $3,75 \times 10^{-5}$ (imersão de 04 h) e $9,16 \times 10^{-5}$ m/s (imersão de 24 h), respectivamente. Então, possivelmente, os hidrocarbonetos (benzeno e xilenos) não passaram da interface entre o horizonte AB e BA, pois o horizonte BA tem menor condutividade hidráulica. Portanto, o benzeno e os xilenos ficaram relativamente rasos, favorecendo ainda mais a volatilização.

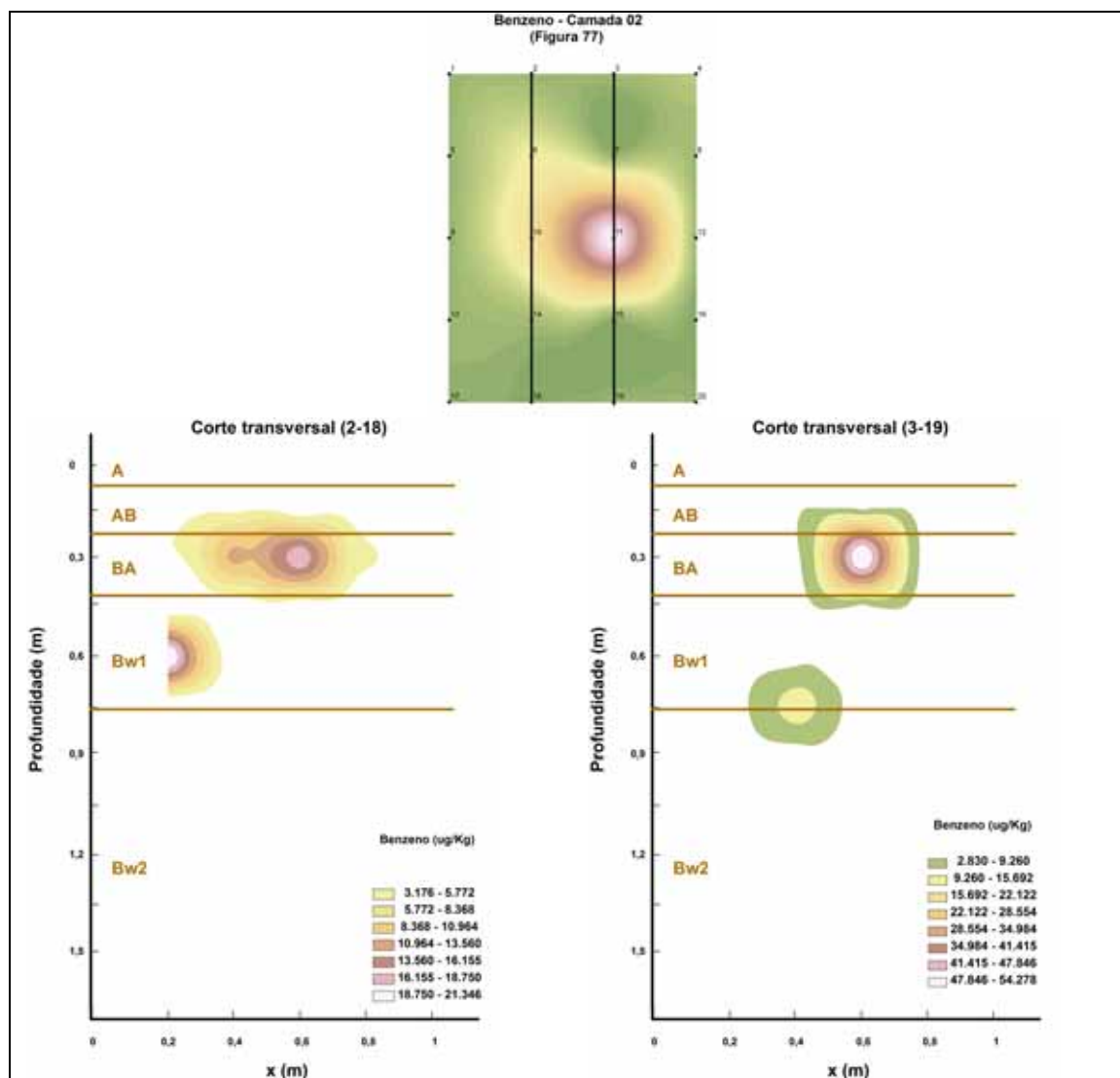


Figura 90: Seção transversal do Benzeno.

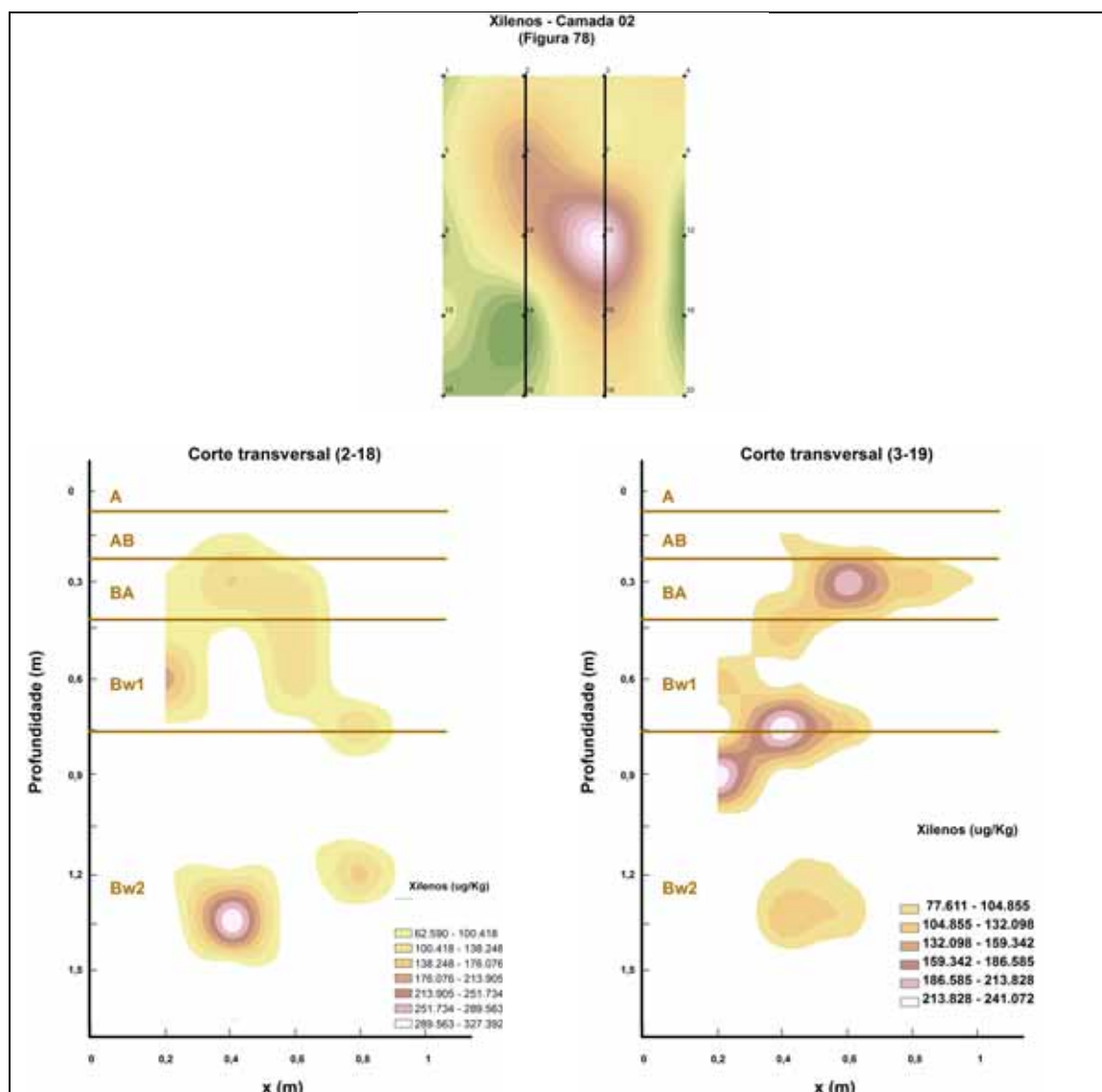


Figura 91: Seção transversal dos Xlenos.

É importante ressaltar que, apesar da maior parte da massa dos xlenos ter ficado retida na interface entre o horizonte AB e o BA (ver Tabela 24 e Figura 81), na Figura 91, também se observa concentrações altas na interface entre o horizonte Bw1 e Bw2 (seção transversal 3-19) e no horizonte Bw2 (seção transversal 2-18).

A maior parte do hexano ficou retida no horizonte Bw1 (Figura 92) (camadas 4 e 5), onde o grau de saturação era 0,54. Dentre as Camadas 4 e 5, a maior parte da massa recuperada de hexano foi encontrada na *Camada 5*, onde a média do teor de umidade era de 25,16 % (o maior entre as duas camadas). Assim como apresentado acima para o etanol, a

média da condutividade hidráulica de laboratório para o Horizonte Bw1 é $1,2 \times 10^{-4}$ (imersão de 04 h) e $2,26 \times 10^{-5}$ m/s (imersão de 24 h), respectivamente.

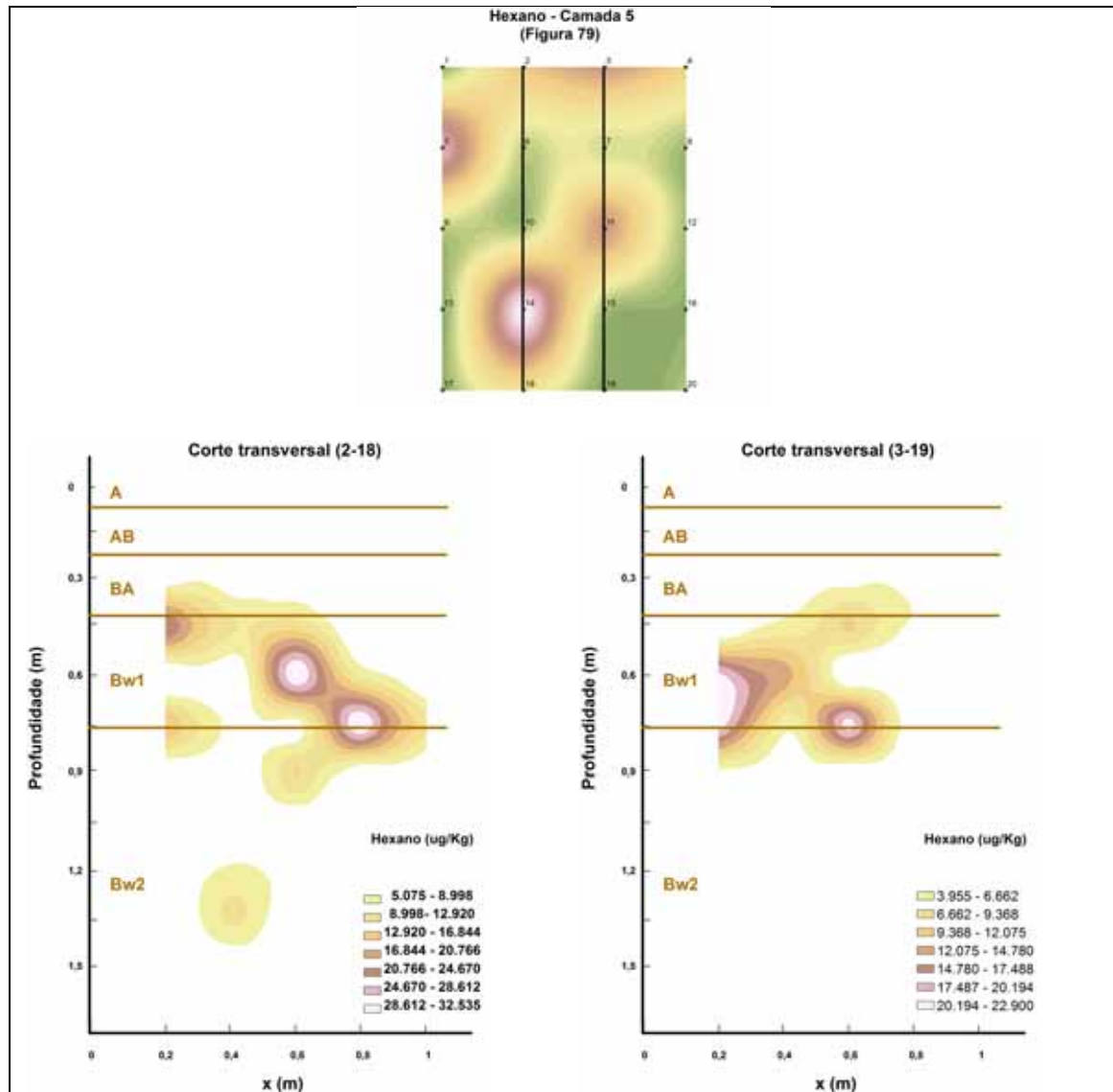


Figura 92: Seção transversal do Hexano.

De um modo geral, as figuras de 57 a 76, mostram que existe um acúmulo das concentrações dos 4 compostos em aproximadamente 0,8 m de profundidade (ver Figura 58). Partindo do que foi exposto até agora, faz sentido, pois essa profundidade é a interface (separação) entre os horizontes Bw1 e Bw2, indicando que os contaminantes migraram até essa interface, e devido ao contraste de permeabilidade, não migraram mais. Algumas outras figuras, também mostram um pico em aproximadamente 0,3 m (ver Figura 60). Isso também pode ser efeito de uma mudança para um horizonte de condutividade hidráulica menor, agora entre os horizontes AB e BA.

Portanto, as propriedades dos diferentes horizontes (AB, BA, Bw1 e Bw2) influenciaram no comportamento do benzeno, xilenos, hexano e do etanol.

7. CONCLUSÕES

O solo onde se realizou o teste de infiltração em escala de campo (derramamento controlado) é oriundo de rochas intrusivas básicas (diabásio) e mostra uma espessura de aproximadamente 2,45 m. Baseado na descrição pedológica, o solo foi classificado como um Latossolo Vermelho, sendo caracterizados cinco horizontes na área A, AB, BA, Bw1 e Bw2.

Através do ensaio de laboratório (Permeâmetro Eijkelkamp), pode se observar que a condutividade hidráulica dos horizontes diminuiu com a profundidade, onde o horizonte Bw2 possui a menor condutividade ($1,1 \times 10^{-5}$ m/s), enquanto o horizonte AB, a maior ($2,6 \times 10^{-4}$ m/s) (para as amostras que ficaram em imersão por um período de 24h). Entretanto, para as amostras que ficaram por um período imersão de 4 h, a condutividade hidráulica do horizonte BA ($3,75 \times 10^{-5}$ m/s) é menor que a do horizonte Bw1 ($1,2 \times 10^{-4}$ m/s). Portanto, de um modo geral, no solo estudado, a condutividade hidráulica dos horizontes diminui com a profundidade.

O menor valor encontrado da condutividade hidráulica realizado no ensaio de campo (Permeâmetro de Guelph) foi de $4,5 \times 10^{-7}$ m/s, sendo aproximadamente 10 vezes menor que a menor condutividade hidráulica ($4,8 \times 10^{-6}$ m/s) encontrada no ensaio de laboratório para a profundidade equivalente. Entretanto, o maior valor encontrado da condutividade hidráulica de campo foi de $6,7 \times 10^{-6}$ m/s, sendo aproximadamente 100 vezes menor que a maior condutividade hidráulica ($6,32 \times 10^{-4}$ m/s) encontrada no ensaio de laboratório. Essa diferença de valores entre os ensaios de campo e de laboratório pode estar associada ao fato de que testes de campo estão mais sujeitos a variações (evaporação, umidade relativa, precipitação, nível d'água e modificações antrópicas), sendo de difícil manipulação.

Após o derramamento dos 27 litros da mistura contendo benzeno, xilenos, hexano e etanol, a maior parte da massa de cada um ficou retida nas camadas mais superficiais, não atingindo o nível d'água.

As concentrações encontradas de benzeno, xilenos, hexano e etanol no solo atingiram valores de 54.488 µg/Kg (Posição/Amostra 11, Camada 2), 326.489 µg/Kg (Posição/Amostra 6, Camada 9), 32.496 µg/Kg (Posição/Amostra 14, Camada 5) e 48.844 mg/Kg (Posição/Amostra 7, Camada 4), respectivamente.

As oscilações do nível d'água não tiveram efeito sobre a distribuição dos contaminantes, pois o tempo de permanência no solo foi relativamente pequeno (7 dias), e também com base nas amostras de solo, constatou-se que a mistura contendo benzeno, xilenos, hexano e etanol ficou acima do nível d'água.

As massas encontradas dos hidrocarbonetos (benzeno, xilenos e hexano) foram muito baixas em relação ao etanol, provavelmente devido ao tipo de amostragem, pois a homogeneização dos blocos dentro do saco plástico pode não ter sido suficiente para distribuir fase residual, fazendo com que as amostras não sejam tão representativas assim. Além do tipo de amostragem, a diferença na quantidade de massa encontrada também pode ser devido à volatilização dos contaminantes. O etanol é um composto hidrofílico e apresenta uma baixa constante de Henry (0,00507 L atm/mol) e uma pressão de vapor de 0,08 atm, enquanto o benzeno e os xilenos apresentam uma constante de Henry intermediária (5,57 e 6,4 L atm/mol, respectivamente) e pressões de vapores de 0,126 atm e 0,010 atm, respectivamente e o hexano apresenta uma alta constante de Henry (1.830 L atm/mol) e uma pressão de vapor de 0,204 atm.

Os efeitos da recarga direta (precipitação) e da biodegradação não foram avaliados no presente estudo, mas com base nas propriedades de cada composto utilizado no derramamento, conclui-se que não tiveram efeitos significativos. Entretanto, pode ter ocorrido erro analítico, tais como contaminação cruzada de amostras e no desenvolvimento da metodologia para achar o etanol (pois esse composto apresenta um baixo peso molecular em relação aos outros três compostos, o que dificulta a análise por CG/MS, tendo que ser analisado em concentração maior), o que explicaria em parte sua massa encontrada ser maior que a massa total derramada.

A maior parte do etanol ficou retida nas regiões dos horizontes Bw1 e Bw2 (Camadas 3, 4, 5 e 6), onde o grau de saturação era mais alto (0,54 e 0,71, respectivamente) e a média do teor de umidade era de 25,16%. A maior parte do benzeno e dos xilenos ficou retida na região do horizonte BA (Camada 2), onde o grau de saturação era menor (0,53) e a média do teor de umidade era de 24,76 %. A maior parte do hexano ficou retida no horizonte Bw1 (Camadas 4 e 5), onde o grau de saturação era 0,54 e a média do teor de umidade era de 25,16 %.

A retenção dos hidrocarbonetos e do etanol na zona não saturada em solos típicos de clima tropical, observada no teste de infiltração em escala de campo (derramamento controlado) do presente estudo, ressalta que a zona não saturada é muito importante para o entendimento da distribuição dos contaminantes e, portanto, deve ser considerada no monitoramento e em modelos conceituais de áreas contaminadas por qualquer combustível que contenha etanol em sua composição. Portanto, quando se pode prever a distribuição dos contaminantes em meio ambiente subterrâneo, pode-se escolher a remediação mais eficaz

para a área, assim poupando altos investimentos ou investimentos desnecessários com remediação.

7.1. Recomendações

A criação de áreas experimentais é de extrema importância para o desenvolvimento de pesquisas para avaliar o comportamento e remediação de compostos orgânicos. Esse projeto surgiu do interesse de um grupo de pesquisadores de diversas instituições no estado de São Paulo, incluindo: CETESB, LEBAC (UNESP, Campus de Rio Claro), UNIFESP (Campus Diadema), FEENA (Horto Florestal de Rio Claro/SP) e instituições internacionais renomadas na área, como a Universidade de Waterloo. Assim:

- ✓ Recomenda-se a criação de novas áreas experimentais, a fim de desenvolver pesquisas semelhantes com compostos orgânicos. Novas áreas são importantes também para questões comparativas entre as demais áreas (por exemplo, como os diferentes tipos de solo influenciam na distribuição dos compostos).

Ao longo do presente estudo, foi questionado se a diferença na quantidade de massa encontrada (recuperada) dos compostos também pode ser devido ao tipo de amostragem, pois a homogeneização dos blocos dentro do saco plástico pode não ter sido suficiente para distribuir fase residual, fazendo com que as amostras não fossem tão representativas assim. Sendo assim:

- ✓ Em um estudo semelhante, talvez fosse interessante coletar mais amostras, ou mesmo usar o bloco todo. Também seria interessante buscar outro modo para homogeneização dos blocos, tal como feito em Freitas (2009), onde os blocos eram homogeneizados em uma betoneira bem selada (para evitar as perdas por volatilização). A utilização da betoneira talvez distribua melhor a fase residual.
- ✓ Talvez também fosse interessante coletar amostras pontuais e monitorar a biodegradação.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, F.F.M de. Fundamentos Geológicos do Relevo Paulista. São Paulo: Instituto de Geografia, Universidade de São Paulo, 1964. 99p. (Série Teses e Monografias)
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP) – Disponível em <http://www.anp.gov.br>. Acesso em dezembro de 2013.
- AZEVEDO, A.C.D. Aggregates and water dispersible clay in oxisols from Southern Brazil. 2001. 176f. PhD (Thesis in Agronomy) - Purdue University.
- AZEVEDO, A.C. & BONUMÁ, A.S. Partículas coloidais, dispersão e agregação em Latossolos. Ci. Rural, 34:609-617, 2004.
- BARTORELLI, A.. Origem das Grandes Cachoeiras do Planalto Basáltico da Bacia do Paraná: Evolução Quaternária e Geomorfologia. In: MANTESSO-NETO, V., BARTORELLI, A., CARNEIRO, C. D. R., BRITO-NEVES, B. B. (Eds.). Geologia do Continente Sul- Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. São Paulo: Beca Produções Culturais Ltda., p. 95-111. 2004.
- BARKER, J. F., R. W. GILLHAM, L. LEMON, C. I. MAYFIELD, M. POULSEN, AND E. A. SUDICKY (1991). Chemical Fate and Impact of Oxygenates in Groundwater: Solubility of BTEX from Gasoline-Oxygenate Compounds. Report prepared for the American Petroleum Institute, Washington, DC. Publication number 4531.
- BEAR, J. (1979) Dynamics of Fluids in Porous Media. Dover Publications, Inc.. New York. 764 p.
- BEAR, J., 1972. Dynamics of Fluids in Porous Media, American Elsevier Publishing Co., New York, 763 pp.
- BERTSCH, P.M.; SEAMAN, J.C. Characterization of complex mineral assemblages: implications for contaminant transport and environmental remediation. Proceedings of National Academy of Science USA. v.96, p.3350-3357, 1999.
- CAETANO-CHANG, M. R.. A Formação Pirambóia no centro no centro-oeste do Estado de São Paulo. Tese de Livre-docência. UNESP Rio Claro, Instituto de Geociências e Ciências Exatas. 1997.

- CETESB, 2012. O Gerenciamento de Áreas Contaminadas no Estado de São Paulo - Cadastro de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo.
- CETESB, 2013. O Gerenciamento de Áreas Contaminadas no Estado de São Paulo - Cadastro de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo.
- CHATZIS, I. (1983). Visualization of oil displacement mechanisms and enhanced oil recovery. In: Annual conference of Ontario Petroleum Institute, 22. , London, 1983. p.1-20.
- CORSEIUL, H.X., C. dos SANTOS FERREIRA, R., AND ALVAREZ, P.J.J. – The Influence of the Gasoline Oxygenate Ethanol on Aerobic and Anaerobic BTEX biodegradation. Wat. Res., 32, 2065-2072 (1999).
- CORSEUIL, H.X., FERNANDES, M., ROSÁRIO, M., SEABRA, P.N (2000). Results of a Natural Attenuation Field Experiment for an Ethanol-Blended Gasoline Spill. Proceedings of the Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water – Prevention, Detection and Remediation. Conference November 2000, páginas 14-17.
- CUNHA, C.M.L. Quantificação e Mapeamento das Perdas de Solo por Erosão com Base na Malha Fundiária. 1998. Dissertação de Mestrado – Pós-Graduação em Geografia da UNESP, Rio Claro.
- CURRIE, J.A. The volume and porosity of soil crumbs. Journal of Soil Science, v.17, n.1, p.24-35, 1966.
- DAEE. Estudo de Águas Subterrâneas, Região Administrativa 5 (Campinas), SP. São Paulo, 2V, 1981.
- DAVIS, E.L., AND B.K. LIEN, 1993. Laboratory study on the use of hot water to recover light oily wastes from sands, EPA/600/ R-93/021, U.S.EPA, R.S. Kerr Environ. Res. Lab., Ada, OK, 59 pp.
- DEXTER, A.R. Advances in characterization of soil structure. Soils & Tillage Research, v.11, p.199-238, 1988.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Brasília: Embrapa Produção de informação; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2013. 412 p.

- ELRICK, D. E.; REYNOLDS, W. D. and TAN, K. A. (1989). Hydraulic conductivity measurements in the unsaturated zone using improved well analysis. *Groundwater Monitoring Review*. Vol. 9, pp. 184 - 193.
- ERNESTO, M., RAPOSO, M. I. B.; MARQUES, L. S.; RENNE, P. R.; DIOGO, L. A.; De MIN, A. Paleomagnetism, geochemistry and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of the North-eastern Paraná magmatic province: tectonic implications. *Journal of Geodynamics*, v. 28, p. 321-340, 1999.
- FERREIRA, S.M. (2003) – Relação entre a Espessura Real e Aparente da Gasolina com Etanol e da Gasolina Pura em Colunas de Laboratório. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia, USP, São Paulo.
- FETTER, C.W. (1999). *Contaminant Hydrogeology*. 2 ed. New York, Macmillan. 500 p.
- FREITAS, J.G., BARKER, J.F., 2013. Denatured ethanol release into gasoline residuals, Part 1: source behaviour. *Journal of Contaminant Hydrology* 148, 67–78.
- FREITAS, J.G., BARKER, J.F., 2013. Denatured ethanol release into gasoline residuals, Part 2: fate and transport. *Journal of Contaminant Hydrology* 148, 79–91.
- FREITAS, J.G., Fletcher, B., Aravena, R., Barker, J.F., 2010a. Methane production and isotopic fingerprinting in ethanol fuel contaminated sites. *Ground Water*. doi:10.1111/j.1745-6584.2009.00665.x.
- FREITAS, J.G. (2009) – Impacts of ethanol in gasoline on subsurface contamination. Tese (doutorado) – Universidade de Waterloo.
- HUNTLEY, D.J. (2001). *Evaluating Hydrocarbon Removal from Source Zones: tools to assess concentration reduction*. Washington, American Petroleum Institute. 500 p.
- IBGE – Instituto brasileiro de Geografia e Estatística. 2002. *Pesquisa Nacional de Saneamento Básico – 2000*. Rio de Janeiro. www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb/pnsb.pdf.
- INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais). *Comportamento Espectral de Solos do Estado de São Paulo*. 1992.

- IRITANI, M.A.; EZAKI, S. As águas subterrâneas do Estado de São Paulo. 2 ed. São Paulo: Secretaria de Estado do Meio Ambiente – SMA, 2009. 104p
- KER, J.C. Latossolos do Brasil: Uma revisão. *Geonomos*, 5:17- 40, 1994.
- LIDE, D.R. (Ed.), 2008. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 88th ed. CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton.
- MCDOWELL, C.J., POWERS, S.E., 2003. Mechanisms affecting the infiltration and distribution of ethanol-blended gasoline in the vadose zone. *Environ. Sci. Technol.* 37, 1803–1810.
- MCDOWELL, C.J., BUSCHEK, T., POWERS, S.E., 2003. Behaviour of gasoline pools following a denatured ethanol spill. *Ground Water* 41, 746–757.
- MEDVEDEV, V.V., Mechanisms of microaggregate formation in chernozems. *Eurasian Soil Science*, v.28, n.8, p.13-23, 1996.
- MERCER, J.W., and R.M. COHEN, 1990. A review of immiscible fluids in the subsurface: Properties, models, characterization, and remediation, *J. Contam. Hydrol.*, 6: 107-163.
- MERCK. 1996. The Merck Index on CD-ROM (Version 12.1). Merck & Co., Inc., Whitehouse Station, NJ, USA. 1996.
- MONTEIRO, C.A.F. A dinâmica climática e as chuvas do estado de São Paulo: estudo geográfico sob forma de atlas. São Paulo: IGEOG, 1973.
- NEWELL, C.J., ACREE, S.D., ROSS, R.R., HULING, S.G. (1995) – Light Nonaqueous Phase Liquids, EPA Ground Water Issue.
- NOGUEIRA, J. B. Mecânica dos solos: ensaios de laboratório. São Carlos: USP/EESC, 1998.
- OADES, J.M.; WATERS, A.G. Aggregate hierarchy in soils. *Australian Journal of Soil Research*, v.29, p.815-828, 1991.
- OLIVA, A. Estudo Hidrofaciológico do Aquífero Rio Claro no Município de Rio Claro – SP. 2006. 244 f. Tese (Doutorado) - Curso de Geologia, Unesp Rio Claro/SP, 2006.
- OLIVEIRA, E. de, BARKER, J.F., CHATZIS, I. – Gasoline-water-ethanol interactions and fluid properties. *Proceedings of the 2000 Petroleum Hydrocarbons and Organic*

Chemicals in Ground Water Conference, November 15-17, Anaheim, California, Ground Water Publishing Company, Westerville, Ohio, pp. 11-23 (2000).

OLIVEIRA, E. de (1997) – Ethanol flushing of gasoline residuals – microscale and field scale experiments. Waterloo, 291p. Tese (doutorado) – Universidade de Waterloo.

OLIVEIRA, E. de (1992) – Contaminação de aquíferos por hidrocarbonetos provenientes de vazamentos de tanques de armazenamento subterrâneo. São Paulo, 112p. Dissertação (mestrado) – Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo.

OSTERREICHER-CUNHA, P., J.R.D. GUIMARAES, E.D. VARGAS and M.I.P DA SILVA, 2007. Study of biodegradation processes of BTEX-ethanol mixture in tropical soil. *Water, Air and Soil Pollution*, 181, 303–317.

PERINOTTO, J. A. J.; ZAINÉ, J. E. Anotações de aula de Geologia de Campo I. 2008

PETROBRÁS – Disponível em <http://www.petrobras.com.br>. Acesso em junho de 2014.

PHELPS, C.D., YOUNG, L.Y., 1999. Anaerobic biodegradation of BTEX and gasoline in various aquatic sediments. *Biodegradation* 10, 15–25.

POWERS, S.E., HEERMANN, S.E. – A Critical Review: The Effect of Ethanol in Gasoline on the Fate and Transport of BTEX in the Subsurface. In Health and Environmental Assessment of the Use of Ethanol as a Fuel Oxygenate, report to the California Environmental Policy Council in Response to Executive Order D-5-99, Volume 4, Chapter, December (1999).

REYNOLDS, W. D.; ELRICK, D. E. & CLOTHIER, B. E. (1985). The constant head well permeameter: effects of unsaturated flow. *Soil Science*. vol. 39, nº 2, p. 172 - 180, 1985.

REIS, C.M.; ZANCHETTA, D. PONTALTI, S. F. L. (orgs). Plano de Manejo da Floresta Estadual Edmundo Navarro de Andrade. Secretaria do Meio Ambiente, Instituto Florestal, São Paulo, 2005.

SANTOS, R.D.; LEMOS, R.C.; SANTOS, H.G.; KER, J.C. & ANJOS, L.H. Manual de descrição e coleta de solos no campo. 5.ed. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. 100p.

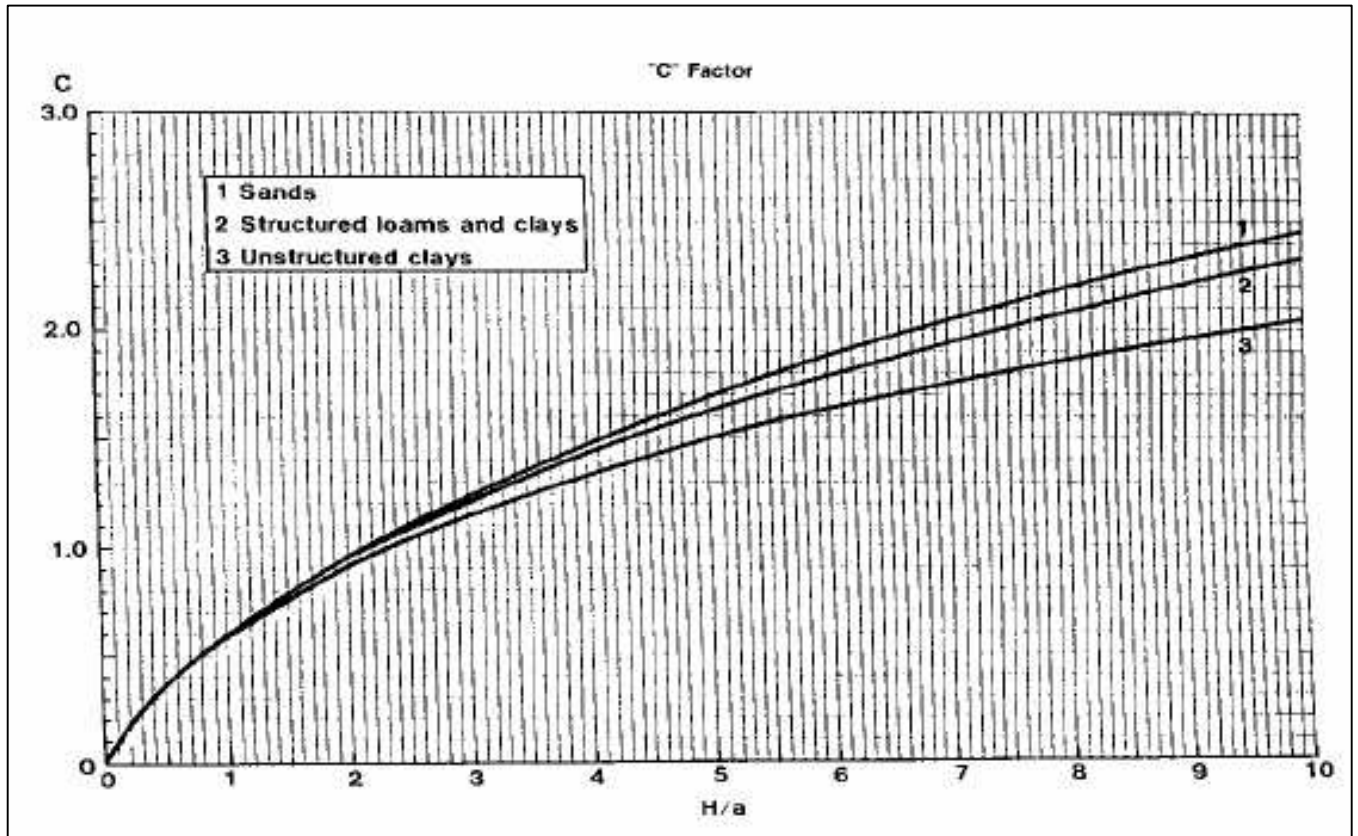
- SCHNEIDER, R.L.; MUHLMANN, H.; TOMMASI, E.; MEDEIROS, R. A.; DAEMON, R. F.; NOGUEIRA, A. A. Revisão estratiográfica da Bacia do Paraná. *In*: Congresso Brasileiro de Geologia, 28, Porto Alegre, 1974. Anais. Porto Alegre: SBG, 1974. v. 1, p.41-65.
- SCHWARZENBACH, R.P., GSCHWEND, P.M., IMBODEN, D.M., 2003. Environmental Organic Chemistry, 2nd ed. John Wiley & Sons, Hoboken.
- SOIL MOISTURE CORP. Guelph Permeameter: Operating Instructions. Santa Bárbara, 1991.
- SOTO, M. A. A. Estudo da condutividade hidráulica em solos não saturados, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo (USP), Brasil, 1999. 123p.
- SRC (Syracuse Research Corporation), 2010. Interactive PhysProp Database. <http://www.syrres.com>.
- TEIXEIRA, W. FAIRCHILD, T. R. TOLEDO, M. C. M. de. TAIOLI, F. Decifrando a Terra – 2ª edição. Companhia Editora Nacional. São Paulo. 2009.
- TROPPMAIR, H. Biogeografia e meio ambiente. 9. Ed. – Rio de Janeiro: Technical Books, 2012. p. 47.
- TROPPMAIR, H. Atlas da qualidade ambiental e de vida de Rio Claro-SP. Instituto de Geociências e Ciências Exatas/UNESP, 1992.72 f.
- VRDOLJACK, G.A. Ultramicroscopy of a Brazilian Oxisol. Berkeley: University of California, 1998. (CD ROM).

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

- AB'SABER, A. N. 1954. A geomorfologia do Estado de São Paulo. Aspectos geográficos da terra Bandeirante. IBGE, CNG, 92p.
- ALMEIDA, F. F. M. Síntese sobre a tectônica da Bacia do Paraná. *In: SIMPÓSIO REGIONAL DE GEOLOGIA*, 3., 1981, Curitiba. Atas. São Paulo: SBG. 1981. V.1, p.1-20.
- ASSINE, M. L.; PIRANHA, J. M.; CARNEIRO, C. D. R.. Os Paleodesertos Pirambóia e Botucatu *In: MANTESSO-NETO, V., BARTORELLI, A., CARNEIRO, C. D. R., BRITONEVES, B. B. (Eds.). Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. São Paulo: Beca Produções Culturais Ltda., p. 76 a 93.2004.*
- CHRISTOFOLETTI, A. Geomorfologia. 2. ed. São Paulo: Edgar Blüchler, 1980.
- CONANT, BH; GILLHAN, RW; MENDOZA, CA. 1996. Vapor transport of trichloroethylene in the unsaturated zone: Field and numerical modeling investigations. *Water Resources Research*, 32, 9-22.
- COSTA, A.H.R.; NUNES, C.C.; CORSEUIL, H.X. 2009. Biorremediação de águas subterrâneas impactadas por gasolina e etanol com o uso de nitrato. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 14, 265-274.
- FREITAS, J.G., BARKER, J.F., 2011. Monitoring lateral transport of ethanol and dissolved gasoline compounds in the capillary fringe. *Ground Water Monit. Rem.* 31, 95–102.
- POWERS, S.E., HUNT, C.S., HEERMANN, S.E., CORSEUIL, H.X., RICE, D., ALVAREZ, P.J.J., 2001. The transport and fate of ethanol and BTEX in groundwater contaminated by gasohol. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 31, 79–123.

ANEXO I

Gráfico do Fator de Forma “C” (Soilmoisture Equipment Corp, 1986).



ANEXO II

Valores para determinação da densidade aparente, índice de vazios, porosidade e grau de saturação.

Horizontes	Volume (ml)	Massa úmida + cápsula (g)	Massa seca + cápsula (g)	Massa cápsula (g)	Massa úmida (g)	Massa seca (g)	Massa água (g)
A	98,125	285,72	239,09	96,08	189,64	143,01	46,63
AB	98,125	264,37	214,52	95,06	169,31	119,46	49,85
Bw1	98,125	276,16	210,83	95,12	181,04	115,71	65,33
Bw2	98,125	280,09	223,86	96,91	183,18	126,95	56,23
Horizontes	Densidade (pd) g/cm ³	Massa Específica (ps) g/cm ³	Índice de vazios (e)	Porosidade (n)	teor de umidade (w)	Pw	Grau de Saturação
A	1,46	2,85	0,96	0,49	0,208	1	0,62
AB	1,22	2,85	1,34	0,57	0,248	1	0,53
Bw1	1,18	2,85	1,42	0,59	0,266	1	0,54
Bw2	1,29	2,85	1,20	0,55	0,298	1	0,71

* teor de umidade de acordo com o *Anexo XII*.

ANEXO III

Condutividade Hidráulica dos Horizontes (Ensaio de laboratório).

	t (s)	volume (ml)	h-fora	h-dentro	Q (ml/s)	q (cm/s)	ΔH (cm)	$i = \Delta H/\Delta L$	K(cm/s)	V (cm/s)	Amostras	Horizontes
Primeira Leitura (24hs)	112	20	4,875	6,325	0,179	0,0091	1,45	0,29	0,0314	0,0152	Amostra 20	AB
	215	20	4,88	6,4	0,093	0,0047	1,52	0,304	0,0156	0,0079	Amostra 10	BA
	3240	24	4,85	6,25	0,007	0,0004	1,4	0,28	0,0013	0,0006	Amostra 19	Bw2
	159	2,0	4,8	6,05	0,013	0,0006	1,25	0,25	0,0026	0,0011	Amostra 24	Bw1
Segunda Leitura (24hs)	115	15	4,9	6,35	0,130	0,0066	1,45	0,29	0,0229	0,0111	Amostra 20	AB
	343	20	4,9	6,4	0,058	0,0030	1,5	0,3	0,0099	0,0050	Amostra 10	BA
	3240	24	4,85	6,25	0,007	0,0004	1,4	0,28	0,0013	0,0006	Amostra 19	Bw2
	110	2,0	4,875	6,15	0,018	0,0009	1,275	0,255	0,0036	0,0015	Amostra 24	Bw1
Terceira Leitura (24hs)	131	15	4,875	6,375	0,115	0,0058	1,5	0,3	0,0194	0,0097	Amostra 20	AB
	350	15	4,925	6,5	0,043	0,0022	1,575	0,315	0,0069	0,0036	Amostra 10	BA
	3240	24	4,85	6,25	0,007	0,0004	1,4	0,28	0,0013	0,0006	Amostra 19	Bw2
	144	2,0	4,875	6,2	0,014	0,0007	1,325	0,265	0,0027	0,0012	Amostra 24	Bw1
Primeira Leitura (4hs)	62	20	4,925	6,1	0,323	0,0164	1,175	0,235	0,0699	0,0274	Amostra 02	AB
	355	1,0	4,875	6,55	0,003	0,0001	1,675	0,335	0,0004	0,0002	Amostra 17	Bw2
	116	5,0	4,9	6,55	0,043	0,0022	1,65	0,33	0,0067	0,0037	Amostra 13	BA
	50	7,0	4,8	6,05	0,140	0,0071	1,25	0,25	0,0285	0,0119	Amostra 18	Bw1
Segunda Leitura (4hs)	68	20	4,925	6,15	0,294	0,0150	1,225	0,245	0,0612	0,0250	Amostra 02	AB
	389	1,5	4,9	6,6	0,004	0,0002	1,7	0,34	0,0006	0,0003	Amostra 17	Bw2
	132	2,0	4,9	6,5	0,015	0,0008	1,6	0,32	0,0024	0,0013	Amostra 13	BA
	79	2,0	4,9	6,6	0,025	0,0013	1,7	0,34	0,0038	0,0022	Amostra 18	Bw1
Terceira Leitura (4hs)	67	20	4,9	6,2	0,299	0,0152	1,3	0,26	0,0585	0,0254	Amostra 02	AB
	350	1,0	4,875	6,55	0,003	0,0001	1,675	0,335	0,0004	0,0002	Amostra 17	Bw2
	144	2,0	4,875	6,5	0,014	0,0007	1,625	0,325	0,0022	0,0012	Amostra 13	BA
	83	2,0	4,9	6,6	0,024	0,0012	1,7	0,34	0,0036	0,0020	Amostra 18	Bw1

ANEXO IV

Condutividade Hidráulica – Permeâmetro de Guelph (Ensaio de campo).

G1 - 0,2 m						Segundo Conjunto de Leituras (p/H1 = 10cm)					
núm. Leituras	temp (min)	interv. Tem (min)	niv. D'água (cm)	Var. niv. D'água (cm)	R1 (cm/min)	núm. Leituras	temp (min)	interv. Tem (min)	niv. D'água (cm)	Var. niv. D'água (cm)	R2 (cm/min)
1	2	2	19,5			1	2	2	32,6		
2	4	2	20,2	0,7	0,35	2	4	2	33,8	1,2	0,6
3	6	2	20,7	0,5	0,25	3	6	2	35	1,2	0,6
4	8	2	21,3	0,6	0,3	4	8	2	36,2	1,2	0,6
5	10	2	22	0,7	0,35	5	10	2	37,4	1,2	0,6
6	12	2	22,5	0,5	0,25	6	12	2			
7	14	2	23	0,5	0,25	7	14	2			
8	16	2	23,6	0,6	0,3	8	16	2			
9	18	2	24,1	0,5	0,25	9	18	2			
G2 - 0,5 m						Segundo Conjunto de Leituras (p/H1 = 10cm)					
núm. Leituras	temp (min)	interv. Tem (min)	niv. D'água (cm)	Var. niv. D'água (cm)	R1 (cm/min)	núm. Leituras	temp (min)	interv. Tem (min)	niv. D'água (cm)	Var. niv. D'água (cm)	R2 (cm/min)
1	2	2	12,1			1	2	2	29		
2	4	2	12,9	0,8	0,4	2	4	2	30,1	1,1	0,55
3	6	2	13,5	0,6	0,3	3	6	2	31,2	1,1	0,55
4	8	2	14,3	0,8	0,4	4	8	2	32,5	1,3	0,65
5	10	2	15	0,7	0,35	5	10	2	34	1,5	0,75
6	12	2	16	1	0,5	6	12	2	35	1	0,5
7	14	2	16,2	0,2	0,1	7	14	2	36,1	1,1	0,55
8	16	2	16,8	0,6	0,3	8	16	2	37,3	1,2	0,6
9	18	2	17,6	0,8	0,4	9	18	2	38,5	1,2	0,6
G3 - 1,0 m						Segundo Conjunto de Leituras (p/H1 = 10cm)					
núm. Leituras	temp (min)	interv. Tem (min)	niv. D'água (cm)	Var. niv. D'água (cm)	R1 (cm/min)	núm. Leituras	temp (min)	interv. Tem (min)	niv. D'água (cm)	Var. niv. D'água (cm)	R2 (cm/min)
1	2	2	19			1	2	2	19		
2	4	2	19,5	0,5	0,25	2	4	2	19,5	0,5	0,25
3	6	2	20	0,5	0,25	3	6	2	20	0,5	0,25
4	8	2	20,5	0,5	0,25	4	8	2	20,5	0,5	0,25
5	10	2	20,9	0,4	0,2	5	10	2	20,9	0,4	0,2
6	12	2	21,4	0,5	0,25	6	12	2	21,4	0,5	0,25
7	14	2				7	14	2			
8	16	2				8	16	2			
9	18	2				9	18	2			
G4 - 1,5 m						Segundo Conjunto de Leituras (p/H1 = 10cm)					
núm. Leituras	temp (min)	interv. Tem (min)	niv. D'água (cm)	Var. niv. D'água (cm)	R1 (cm/min)	núm. Leituras	temp (min)	interv. Tem (min)	niv. D'água (cm)	Var. niv. D'água (cm)	R2 (cm/min)
1	2	2	9			1	2	2	23		
2	4	2	10,1	1,1	0,55	2	4	2	25,2	2,2	1,1
3	6	2	11,1	1	0,5	3	6	2	28,3	3,1	1,55
4	8	2	12,2	1,1	0,55	4	8	2	31	2,7	1,35
5	10	2	13,3	1,1	0,55	5	10	2	33,7	2,7	1,35
6	12	2	14,4	1,1	0,55	6	12	2	36,2	2,5	1,25
7	14	2				7	14	2	38,9	2,7	1,35
8	16	2				8	16	2	41,6	2,7	1,35
9	18	2				9	18	2	44,3	2,7	1,35
10						10	20	2	47	2,7	1,35
11						11	22	2	49,6	2,6	1,3
G5 - 0,2 m						Segundo Conjunto de Leituras (p/H1 = 10cm)					
núm. Leituras	temp (min)	interv. Tem (min)	niv. D'água (cm)	Var. niv. D'água (cm)	R1 (cm/min)	núm. Leituras	temp (min)	interv. Tem (min)	niv. D'água (cm)	Var. niv. D'água (cm)	R2 (cm/min)
1	2	2	7,6			1	2	2	13		
2	4	2	7,8	0,2	0,1	2	4	2	13,3	0,3	0,15
3	6	2	7,9	0,1	0,05	3	6	2	13,6	0,3	0,15
4	8	2	8,2	0,3	0,15	4	8	2	13,9	0,3	0,15
5	10	2	8,4	0,2	0,1	5	10	2	14,2	0,3	0,15
6	12	2	8,5	0,1	0,05	6					
7	14	2	8,7	0,2	0,1	7					
8	16	2	8,8	0,1	0,05	8					
9	18	2	9	0,2	0,1	9					

ANEXO V

Concentrações do Benzeno (µg/Kg).

	Camada 01	Camada 02	Camada 03	Camada 04	Camada 05	Camada 06	Camada 07	Camada 08	Camada 09	Camada 10	Camada 11
Amostra	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.
1	1375	2049	1099	666	1023	89	377	1276	196	129	114
2	1788	2598	801	21342	<LQ	<LQ	510	2149	740	107	<LQ
3	1275	3196	682	804	<LQ	123	475	607	<LQ	117	<LQ
4	1679	5500	<LQ	639	<LQ	93	578	222	2077	89	1332
5	1786	2276	<LQ	726	<LQ	83	969	198	639	111	99
6	2259	11720	<LQ	662	<LQ	<LQ	80	2569	564	351	1205
7	2369	2349	1284	877	12835	96	109	308	295	552	1755
8	2227	2732	1339	<LQ	<LQ	<LQ	450	528	613	<LQ	180
9	2346	2076	1001	<LQ	<LQ	89	168	603	169	79	92
10	<LQ	18116	702	828	<LQ	<LQ	712	215	143	1649	107
11	2098	54488	705	659	<LQ	79	1493	254	827	524	1019
12	2476	2526	696	<LQ	<LQ	114	88	594	321	555	<LQ
13	1593	2764	694	<LQ	<LQ	88	868	1095	178	90	200
14	1296	3606	620	<LQ	<LQ	<LQ	651	333	193	96	1787
15	<LQ	1107	618	671	<LQ	95	231	548	487	100	383
16	1543	<LQ	662	<LQ	<LQ	212	10	174	1572	98	157
17	<LQ	677	657	<LQ	<LQ	<LQ	551	134	107	583	75
18	1625	643	679	<LQ	<LQ	<LQ	542	117	258	95	179
19	1592	2717	658	647	<LQ	90	561	148	131	95	998
20	1420	1867	698	<LQ	<LQ	76	90	118	211	618	152

ANEXO VI

Concentrações dos Xilenos (µg/Kg).

	Camada 01	Camada 02	Camada 03	Camada 04	Camada 05	Camada 06	Camada 07	Camada 08	Camada 09	Camada 10	Camada 11
Amostra	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.
1	14030	25135	45419	68125	18433	1693	6422	45348	21567	2270	404
2	17688	69918	75629	195021	51449	4611	27985	53146	5118	3220	444
3	11693	66496	26757	117329	48820	237992	19846	17771	4481	7580	489
4	18212	75923	7042	49114	70156	145237	52071	7123	110573	812	388
5	12949	43631	13008	95871	77492	76574	54585	32225	53138	1697	548
6	66884	140812	55862	7097	56147	51740	815	82110	326489	4206	63594
7	80729	69248	126417	58831	242128	50532	58759	81147	127557	21443	916
8	61305	54784	68634	24304	24708	46490	18449	23517	78934	20	746
9	18339	25901	84964	6687	12523	6966	150029	25102	4131	302	358
10	<LQ	114779	130597	132133	42992	24665	61287	34934	4748	46342	369
11	19461	213237	39671	22549	119431	6732	76898	73280	99694	4592	4639
12	101409	290	10377	75111	5353	34667	158203	44405	58662	12897	486
13	11889	46687	15472	6375	5681	775	28240	27416	772	371	461
14	5754	224	5621	5675	135850	931	20738	150466	1713	595	420
15	<LQ	127047	12286	12506	20080	39144	12363	19807	2608	818	952
16	133807	190	18523	13625	7610	141735	1001	15460	34107	559	603
17	<LQ	10623	12313	5568	3135	5526	12767	966	761	15075	412
18	17081	28397	9144	5395	5650	5665	11539	725	1433	353	462
19	18398	75277	7772	6762	1281	1569	18017	5224	1400	346	4591
20	15825	41684	11295	9873	6103	629	1079	1870	842	17585	429

ANEXO VII

Concentrações do Hexano (µg/Kg).

	Camada 01	Camada 02	Camada 03	Camada 04	Camada 05	Camada 06	Camada 07	Camada 08	Camada 09	Camada 10	Camada 11
Amostra	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.
1	1427	1425	676	<LQ	1078	1161	595	310	3232	<LQ	200
2	1533	1744	24496	<LQ	16157	229	1249	445	<LQ	547	268
3	<LQ	1569	<LQ	20879	21663	2987	357	284	<LQ	1028	304
4	1485	1469	<LQ	<LQ	14461	3329	1117	193	<LQ	<LQ	192
5	1633	1516	<LQ	15262	27911	3619	943	3164	1755	<LQ	290
6	1525	1841	9868	711	4050	1273	125	5917	10022	400	556
7	1471	1468	5095	13496	5003	1738	2425	2882	3629	1427	307
8	1503	1568	<LQ	10467	1718	1268	351	2147	<LQ	<LQ	141
9	1543	1597	2370	<LQ	3721	152	9187	<LQ	150	<LQ	<LQ
10	<LQ	1634	11711	32201	3037	13105	882	3077	1422	293	<LQ
11	1690	2619	9840	729	21257	182	447	2007	<LQ	285	488
12	1493	1613	911	3204	2100	574	<LQ	305	<LQ	386	283
13	1328	1601	2437	1728	<LQ	91	319	279	129	<LQ	200
14	<LQ	1451	<LQ	8165	32496	162	348	<LQ	144	<LQ	245
15	<LQ	3176	3691	710	2463	290	138	385	241	<LQ	183
16	1587	<LQ	<LQ	3791	835	1777	159	128	337	<LQ	231
17	<LQ	671	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	477	117	86	283	205
18	<LQ	<LQ	3371	<LQ	10206	<LQ	523	93	221	<LQ	247
19	1413	1540	661	670	128	109	432	121	<LQ	<LQ	523
20	1362	1484	678	9194	2635	<LQ	<LQ	109	176	344	166

ANEXO VIII

Concentrações do Etanol (mg/Kg).

	Camada 01	Camada 02	Camada 03	Camada 04	Camada 05	Camada 06	Camada 07	Camada 08	Camada 09	Camada 10	Camada 11
Amostra	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.	Conc.
1	<LQ	<LQ	1569	8356	12647	4175	933	335	<LQ	<LQ	<LQ
2	<LQ	<LQ	9564	12802	8808	446	542	269	<LQ	<LQ	<LQ
3	<LQ	<LQ	10132	18634	17437	690	326	212	<LQ	<LQ	<LQ
4	<LQ	<LQ	7340	13581	9129	393	293	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
5	<LQ	<LQ	3192	21134	23587	7839	2333	221	<LQ	<LQ	<LQ
6	<LQ	5910	12653	30232	37322	18437	1033	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
7	<LQ	8526	22891	48845	38441	7032	1263	228	<LQ	<LQ	<LQ
8	<LQ	6930	10128	17929	19749	10621	752	224	<LQ	<LQ	<LQ
9	<LQ	<LQ	3785	10555	10813	6841	2231	219	<LQ	<LQ	<LQ
10	<LQ	<LQ	8014	25463	27440	12495	1586	321	<LQ	<LQ	<LQ
11	<LQ	<LQ	7763	29030	33017	2746	4221	297	<LQ	<LQ	<LQ
12	<LQ	8133	10857	19185	25185	9449	2180	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
13	<LQ	<LQ	<LQ	2843	2142	215	268	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
14	<LQ	3457	4748	6291	10057	1134	300	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
15	<LQ	1987	7385	24250	42930	1862	1990	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
16	<LQ	<LQ	7203	11304	19359	2297	159	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
17	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
18	<LQ	<LQ	1946	2519	2811	2235	230	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
19	<LQ	<LQ	1740	3634	380	568	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
20	<LQ	<LQ	<LQ	2959	3914	383	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

ANEXO IX

Massa (g) do Benzeno.

Massa (g) Benzeno	Camadas										
Amostras	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	1,07E-02	1,60E-02	8,57E-03	5,19E-03	7,98E-03	6,95E-04	2,94E-03	9,95E-03	1,53E-03	1,01E-03	8,86E-04
2	1,39E-02	2,03E-02	6,25E-03	1,66E-01	7,80E-05	7,80E-05	3,98E-03	1,68E-02	5,77E-03	8,33E-04	7,80E-05
3	9,95E-03	2,49E-02	5,32E-03	6,27E-03	7,80E-05	9,61E-04	3,71E-03	4,73E-03	7,80E-05	9,14E-04	7,80E-05
4	1,31E-02	4,29E-02	7,80E-05	4,99E-03	7,80E-05	7,27E-04	4,51E-03	1,73E-03	1,62E-02	6,97E-04	1,04E-02
5	1,39E-02	1,78E-02	7,80E-05	5,66E-03	7,80E-05	6,49E-04	7,56E-03	1,55E-03	4,98E-03	8,63E-04	7,69E-04
6	1,76E-02	9,14E-02	7,80E-05	5,17E-03	7,80E-05	7,80E-05	6,22E-04	2,00E-02	4,40E-03	2,74E-03	9,40E-03
7	1,85E-02	1,83E-02	1,00E-02	6,84E-03	1,00E-01	7,49E-04	8,49E-04	2,41E-03	2,30E-03	4,31E-03	1,37E-02
8	1,74E-02	2,13E-02	1,04E-02	7,80E-05	7,80E-05	7,80E-05	3,51E-03	4,12E-03	4,78E-03	7,80E-05	1,40E-03
9	1,83E-02	1,62E-02	7,81E-03	7,80E-05	7,80E-05	6,96E-04	1,31E-03	4,71E-03	1,32E-03	6,17E-04	7,14E-04
10	7,80E-05	1,41E-01	5,47E-03	6,46E-03	7,80E-05	7,80E-05	5,55E-03	1,68E-03	1,12E-03	1,29E-02	8,35E-04
11	1,64E-02	4,25E-01	5,50E-03	5,14E-03	7,80E-05	6,20E-04	1,16E-02	1,98E-03	6,45E-03	4,09E-03	7,95E-03
12	1,93E-02	1,97E-02	5,43E-03	7,80E-05	7,80E-05	8,93E-04	6,83E-04	4,63E-03	2,51E-03	4,33E-03	7,80E-05
13	1,24E-02	2,16E-02	5,41E-03	7,80E-05	7,80E-05	6,83E-04	6,77E-03	8,54E-03	1,39E-03	7,02E-04	1,56E-03
14	1,01E-02	2,81E-02	4,84E-03	7,80E-05	7,80E-05	7,80E-05	5,08E-03	2,60E-03	1,50E-03	7,49E-04	1,39E-02
15	7,80E-05	8,64E-03	4,82E-03	5,24E-03	7,80E-05	7,38E-04	1,81E-03	4,27E-03	3,80E-03	7,82E-04	2,99E-03
16	1,20E-02	7,80E-05	5,17E-03	7,80E-05	7,80E-05	1,65E-03	7,80E-05	1,35E-03	1,23E-02	7,68E-04	1,23E-03
17	7,80E-05	5,28E-03	5,13E-03	7,80E-05	7,80E-05	7,80E-05	4,30E-03	1,05E-03	8,31E-04	4,55E-03	5,82E-04
18	1,27E-02	5,02E-03	5,30E-03	7,80E-05	7,80E-05	7,80E-05	4,23E-03	9,13E-04	2,01E-03	7,41E-04	1,40E-03
19	1,24E-02	2,12E-02	5,13E-03	5,05E-03	7,80E-05	7,03E-04	4,38E-03	1,16E-03	1,02E-03	7,43E-04	7,78E-03
20	1,11E-02	1,46E-02	5,44E-03	7,80E-05	7,80E-05	5,96E-04	7,03E-04	9,17E-04	1,65E-03	4,82E-03	1,18E-03

ANEXO X

Massa (g) dos Xilenos.

Massa (g) Xilenos	Camadas										
Amostras	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	1,09E-01	1,96E-01	3,54E-01	5,31E-01	1,44E-01	1,32E-02	5,01E-02	3,54E-01	1,68E-01	1,77E-02	3,15E-03
2	1,38E-01	5,45E-01	5,90E-01	1,52E+00	4,01E-01	3,60E-02	2,18E-01	4,15E-01	3,99E-02	2,51E-02	3,46E-03
3	9,12E-02	5,19E-01	2,09E-01	9,15E-01	3,81E-01	1,86E+00	1,55E-01	1,39E-01	3,50E-02	5,91E-02	3,81E-03
4	1,42E-01	5,92E-01	5,49E-02	3,83E-01	5,47E-01	1,13E+00	4,06E-01	5,56E-02	8,62E-01	6,33E-03	3,03E-03
5	1,01E-01	3,40E-01	1,01E-01	7,48E-01	6,04E-01	5,97E-01	4,26E-01	2,51E-01	4,14E-01	1,32E-02	4,27E-03
6	5,22E-01	1,10E+00	4,36E-01	5,54E-02	4,38E-01	4,04E-01	6,36E-03	6,40E-01	2,55E+00	3,28E-02	4,96E-01
7	6,30E-01	5,40E-01	9,86E-01	4,59E-01	1,89E+00	3,94E-01	4,58E-01	6,33E-01	9,95E-01	1,67E-01	7,15E-03
8	4,78E-01	4,27E-01	5,35E-01	1,90E-01	1,93E-01	3,63E-01	1,44E-01	1,83E-01	6,16E-01	1,56E-04	5,82E-03
9	1,43E-01	2,02E-01	6,63E-01	5,22E-02	9,77E-02	5,43E-02	1,17E+00	1,96E-01	3,22E-02	2,35E-03	2,79E-03
10	1,56E-04	8,95E-01	1,02E+00	1,03E+00	3,35E-01	1,92E-01	4,78E-01	2,72E-01	3,70E-02	3,61E-01	2,88E-03
11	1,52E-01	1,66E+00	3,09E-01	1,76E-01	9,32E-01	5,25E-02	6,00E-01	5,72E-01	7,78E-01	3,58E-02	3,62E-02
12	7,91E-01	2,26E-03	8,09E-02	5,86E-01	4,18E-02	2,70E-01	1,23E+00	3,46E-01	4,58E-01	1,01E-01	3,79E-03
13	9,27E-02	3,64E-01	1,21E-01	4,97E-02	4,43E-02	6,04E-03	2,20E-01	2,14E-01	6,02E-03	2,90E-03	3,59E-03
14	4,49E-02	1,75E-03	4,38E-02	4,43E-02	1,06E+00	7,27E-03	1,62E-01	1,17E+00	1,34E-02	4,64E-03	3,27E-03
15	1,56E-04	9,91E-01	9,58E-02	9,75E-02	1,57E-01	3,05E-01	9,64E-02	1,54E-01	2,03E-02	6,38E-03	7,43E-03
16	1,04E+00	1,48E-03	1,44E-01	1,06E-01	5,94E-02	1,11E+00	7,80E-03	1,21E-01	2,66E-01	4,36E-03	4,70E-03
17	1,56E-04	8,29E-02	9,60E-02	4,34E-02	2,45E-02	4,31E-02	9,96E-02	7,54E-03	5,94E-03	1,18E-01	3,21E-03
18	1,33E-01	2,21E-01	7,13E-02	4,21E-02	4,41E-02	4,42E-02	9,00E-02	5,66E-03	1,12E-02	2,75E-03	3,60E-03
19	1,44E-01	5,87E-01	6,06E-02	5,27E-02	9,99E-03	1,22E-02	1,41E-01	4,07E-02	1,09E-02	2,70E-03	3,58E-02
20	1,23E-01	3,25E-01	8,81E-02	7,70E-02	4,76E-02	4,90E-03	8,42E-03	1,46E-02	6,57E-03	1,37E-01	3,34E-03

ANEXO XI

Massa (g) do Hexano.

Massa (g) Hexano	Camadas										
Amostras	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	1,11E-02	1,11E-02	5,27E-03	7,80E-05	8,41E-03	9,05E-03	4,64E-03	2,42E-03	2,52E-02	7,80E-05	1,56E-03
2	1,20E-02	1,36E-02	1,91E-01	7,80E-05	1,26E-01	1,79E-03	9,75E-03	3,47E-03	7,80E-05	4,27E-03	2,09E-03
3	7,80E-05	1,22E-02	7,80E-05	1,63E-01	1,69E-01	2,33E-02	2,78E-03	2,22E-03	7,80E-05	8,01E-03	2,37E-03
4	1,16E-02	1,15E-02	7,80E-05	7,80E-05	1,13E-01	2,60E-02	8,71E-03	1,50E-03	7,80E-05	7,80E-05	1,50E-03
5	1,27E-02	1,18E-02	7,80E-05	1,19E-01	2,18E-01	2,82E-02	7,35E-03	2,47E-02	1,37E-02	7,80E-05	2,26E-03
6	1,19E-02	1,44E-02	7,70E-02	5,54E-03	3,16E-02	9,93E-03	9,79E-04	4,62E-02	7,82E-02	3,12E-03	4,34E-03
7	1,15E-02	1,15E-02	3,97E-02	1,05E-01	3,90E-02	1,36E-02	1,89E-02	2,25E-02	2,83E-02	1,11E-02	2,40E-03
8	1,17E-02	1,22E-02	7,80E-05	8,16E-02	1,34E-02	9,89E-03	2,74E-03	1,67E-02	7,80E-05	7,80E-05	1,10E-03
9	1,20E-02	1,25E-02	1,85E-02	7,80E-05	2,90E-02	1,18E-03	7,17E-02	7,80E-05	1,17E-03	7,80E-05	7,80E-05
10	7,80E-05	1,27E-02	9,13E-02	2,51E-01	2,37E-02	1,02E-01	6,88E-03	2,40E-02	1,11E-02	2,29E-03	7,80E-05
11	1,32E-02	2,04E-02	7,68E-02	5,69E-03	1,66E-01	1,42E-03	3,49E-03	1,57E-02	7,80E-05	2,22E-03	3,80E-03
12	1,16E-02	1,26E-02	7,10E-03	2,50E-02	1,64E-02	4,48E-03	7,80E-05	2,38E-03	7,80E-05	3,01E-03	2,21E-03
13	1,04E-02	1,25E-02	1,90E-02	1,35E-02	7,80E-05	7,06E-04	2,49E-03	2,18E-03	1,00E-03	7,80E-05	1,56E-03
14	7,80E-05	1,13E-02	7,80E-05	6,37E-02	2,53E-01	1,26E-03	2,72E-03	7,80E-05	1,12E-03	7,80E-05	1,91E-03
15	7,80E-05	2,48E-02	2,88E-02	5,54E-03	1,92E-02	2,26E-03	1,08E-03	3,00E-03	1,88E-03	7,80E-05	1,43E-03
16	1,24E-02	7,80E-05	7,80E-05	2,96E-02	6,51E-03	1,39E-02	1,24E-03	1,00E-03	2,63E-03	7,80E-05	1,80E-03
17	7,80E-05	5,23E-03	7,80E-05	7,80E-05	7,80E-05	7,80E-05	3,72E-03	9,11E-04	6,73E-04	2,20E-03	1,60E-03
18	7,80E-05	7,80E-05	2,63E-02	7,80E-05	7,96E-02	7,80E-05	4,08E-03	7,23E-04	1,72E-03	7,80E-05	1,93E-03
19	1,10E-02	1,20E-02	5,15E-03	5,23E-03	9,98E-04	8,48E-04	3,37E-03	9,43E-04	7,80E-05	7,80E-05	4,08E-03
20	1,06E-02	1,16E-02	5,29E-03	7,17E-02	2,06E-02	7,80E-05	7,80E-05	8,51E-04	1,37E-03	2,68E-03	1,30E-03

ANEXO XII

Teor de Umidade e Porcentagem dos Sólidos.

Amostra	Camada 01		Camada 02		Camada 03		Camada 04		Camada 05		Camada 06	
	% Sólidos	Teor de Umidade	% Sólidos	Teor de Umidade	% Sólidos	Teor de Umidade	% Sólidos	Teor de Umidade	% Sólidos	Teor de Umidade	% Sólidos	Teor de Umidade
1	75,80	24,20	77,41	22,59	80,95	19,05	75,99	24,01	74,12	25,88	76,07	23,93
2	77,75	22,25	64,43	35,57	76,40	23,60	77,62	22,38	73,75	26,25	75,48	24,52
3	75,12	24,88	75,00	25,00	76,15	23,85	80,66	19,34	74,31	25,69	74,31	25,69
4	74,53	25,47	76,30	23,70	77,16	22,84	79,29	20,71	75,06	24,94	75,37	24,63
5	73,25	26,75	75,48	24,52	78,45	21,55	75,12	24,88	75,55	24,45	76,44	23,56
6	71,53	28,47	75,49	24,51	75,89	24,11	74,65	25,35	74,70	25,30	75,40	24,60
7	74,69	25,31	75,81	24,19	75,56	24,44	74,30	25,70	75,00	25,00	75,30	24,70
8	76,20	23,80	74,31	25,69	76,64	23,36	75,90	24,10	74,37	25,63	74,61	25,39
9	72,77	27,23	74,57	25,43	77,59	22,41	77,27	22,73	76,00	24,00	75,86	24,14
10	71,54	28,46	73,02	26,98	75,31	24,69	75,00	25,00	75,93	24,07	75,12	24,88
11	72,03	27,97	71,32	28,68	75,90	24,10	75,38	24,62	74,62	25,38	76,17	23,83
12	74,84	25,16	75,94	24,06	74,94	25,06	73,36	26,64	74,70	25,30	74,46	25,54
13	76,28	23,72	76,46	23,54	77,51	22,49	76,50	23,50	73,50	26,50	76,33	23,67
14	74,22	25,78	77,06	22,94	79,07	20,93	75,25	24,75	74,50	25,50	75,12	24,88
15	77,48	22,52	72,98	27,02	79,16	20,84	75,31	24,69	76,10	23,90	76,70	23,30
16	76,14	23,86	75,29	24,71	77,47	22,53	74,71	25,29	76,51	23,49	76,75	23,25
17	78,20	21,80	78,57	21,43	78,44	21,56	76,07	23,93	75,00	25,00	73,99	26,01
18	79,18	20,82	79,83	20,17	78,07	21,93	74,09	25,91	73,55	26,45	72,77	27,23
19	77,75	22,25	78,17	21,83	78,68	21,32	77,55	22,45	75,21	24,79	74,32	25,68
20	77,54	22,46	77,36	22,64	77,32	22,68	74,81	25,19	74,39	25,61	76,79	23,21
Amostra	Camada 07		Camada 08		Camada 09		Camada 10		Camada 11			
	% Sólidos	Teor de Umidade	% Sólidos	Teor de Umidade	% Sólidos	Teor de Umidade	% Sólidos	Teor de Umidade	% Sólidos	Teor de Umidade		
1	76,30	23,70	74,72	25,28	74,00	26,00	72,77	27,23	77,09	22,91		
2	73,49	26,51	74,09	25,91	72,49	27,51	72,93	27,07	72,08	27,92		
3	72,86	27,14	73,00	27,00	72,68	27,32	71,53	28,47	70,50	29,50		
4	75,11	24,89	74,03	25,97	72,52	27,48	70,22	29,78	70,22	29,78		
5	75,29	24,71	74,28	25,72	72,08	27,92	65,88	34,12	72,52	27,48		
6	75,40	24,60	73,25	26,75	71,89	28,11	72,37	27,63	70,53	29,47		
7	74,07	25,93	72,93	27,07	71,43	28,57	72,35	27,65	69,49	30,51		
8	74,00	26,00	73,63	26,37	71,66	28,34	71,73	28,27	69,63	30,37		
9	75,12	24,88	73,62	26,38	73,26	26,74	74,44	25,56	71,36	28,64		
10	73,86	26,14	73,15	26,85	73,85	26,15	70,45	29,55	70,39	29,61		
11	74,82	25,18	72,59	27,41	72,90	27,10	69,61	30,39	70,33	29,67		
12	74,70	25,30	72,96	27,04	72,44	27,56	71,16	28,84	70,05	29,95		
13	74,58	25,42	74,69	25,31	72,85	27,15	73,48	26,52	71,70	28,30		
14	73,91	26,09	73,68	26,32	73,16	26,84	70,58	29,42	69,74	30,26		
15	75,37	24,63	73,87	26,13	71,16	28,84	71,53	28,47	69,49	30,51		
16	75,78	24,22	72,27	27,73	72,24	27,76	71,47	28,53	70,30	29,70		
17	72,82	27,18	73,30	26,70	71,13	28,87	72,96	27,04	71,75	28,25		
18	73,32	26,68	71,78	28,22	71,10	28,90	71,36	28,64	71,10	28,90		
19	74,32	25,68	72,94	27,06	72,49	27,51	71,36	28,64	70,12	29,88		
20	75,41	24,59	73,44	26,56	73,54	26,46	60,62	39,38	69,57	30,43		