

Avaliação da influência de solos heterogêneos no transporte de hidrocarbonetos de petróleo na zona não saturada através do modelo matemático SCBR

Karina Lopes Joussef

Orientadora: Cristina Cardoso Nunes

2010/1



**Universidade Federal de Santa Catarina
Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental**

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE SOLOS HETEROGÊNEOS
NO TRANSPORTE DE HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO
NA ZONA NÃO SATURADA ATRAVÉS DO MODELO
MATEMÁTICO SCBR**

Karina Lopes Joussef

**Trabalho apresentado à Universidade
Federal de Santa Catarina para Conclusão
do Curso de Graduação em Engenharia
Sanitária e Ambiental**

**Orientadora
Dra. Cristina Cardoso Nunes**

**FLORIANÓPOLIS – SC
JULHO/2010**

Joussef, Karina Lopes

Avaliação da influência de solos heterogêneos no transporte de hidrocarbonetos de petróleo na zona não saturada através do modelo matemático SCBR

Karina Lopes Joussef – Florianópolis, 2010.

x, 69f.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Título em inglês: Assessing the influence of heterogeneous soils on petroleum hydrocarbon transport in the unsaturated zone using the SCBR mathematical model.

1. Zona Não Saturada. 2. Solos Heterogêneos. 3. Transporte de Hidrocarbonetos de Petróleo. 4. SCBR.

CENTRO TECNOLÓGICO

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E
AMBIENTAL

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE SOLOS HETEROGÊNEOS
NO TRANSPORTE DE HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO
NA ZONA NÃO SATURADA ATRAVÉS DO MODELO
MATEMÁTICO SCBR

KARINA LOPES JOUSSEF

Trabalho submetido à Banca Examinadora como parte dos
requisitos para Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia
Sanitária e Ambiental – TCC II

BANCA EXAMINADORA



Cristina Cardoso Nunes, Dra.
(Orientadora)



Prof. Cátia Regina Silva de Carvalho Pinto, Dra.



Eng. Carlos José de Amorim Jr, Msc.

FLORIANÓPOLIS - SC
JULHO/2010

AGRADECIMENTOS

A Deus por se fazer presente e sempre me mostrar o melhor caminho a ser seguido.

Aos meus pais e meu irmão, por todo incentivo nessa fase da minha vida, pelo apoio incondicional nos momentos de dúvidas e incertezas e pelos ensinamentos que me fazem ser o que sou hoje.

Ao meu tio Antonio Carlos pelo acolhimento e amizade nesses 5 anos.

Ao professor Henry pela oportunidade de aprendizado e crescimento que tive durante o meu período de estágio no Remas.

A minha orientadora “espetáculo” Cris Nunes, pela confiança no meu trabalho, pela paciência em transmitir seus conhecimentos e pela ajuda absoluta na realização desse TCC.

Ao Carlos Amorim, pela ajuda e conhecimento transmitidos a mim durante meu período de estágio.

A toda equipe Remas, sem exceções, principalmente às fia véia Débora, Lorena, Helen, Suhita, Márcia Michele, Aninha e ao fio veio Cássio. Obrigada a todos pelas palavras de incentivo, pela amizade e pelos momentos de diversão.

E finalmente, a todos meus amigos e amigas peóres que estiveram comigo na graduação, em especial: Aninha, Ana Carol, Adriana, Gabi, Mandinha, Mandona, May e Renan. Agradeço a amizade durante esses anos e todo apoio nos momentos em que mais precisei.

Sumário

AGRADECIMENTOS.....	iv
LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	vii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	x
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	2
2.1. Objetivo Geral.....	2
2.2. Objetivos Específicos.....	2
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	3
3.1. Contaminação na Subsuperfície.....	3
3.1.1. Distribuição dos Contaminantes.....	4
3.1.2. Mecanismos de Transporte.....	6
3.2. Caracterização dos Hidrocarbonetos.....	7
3.3. Legislação vigente para monoaromáticos e policicloaromáticos.....	11
3.3.1. Qualidade do Solo e da Água Subterrânea.....	11
3.4 SCBR.....	14
3.4.1. Modelo Conceitual da Zona Não Saturada.....	16
3.4.2. Formulação Matemática.....	18
4. METODOLOGIA.....	28
4.1. Análise de Sensibilidade.....	29
4.2. Área de Estudo.....	30
4.2.2. Caracterização do Empreendimento.....	32
4.3. Cenários.....	34
4.3.1. Cenário Real (solo argilo siltoso).....	35
4.3.2. Cenários Hipotéticos.....	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
5.1. Simulação do transporte de contaminantes na zona não saturada: SCBR.....	40
5.1.1. Módulo Estudo.....	40
5.1.2. Módulo Ambiente.....	41
5.1.3. Simulações das concentrações no ar.....	45
5.1.4. Análise de Sensibilidade.....	50
5.1.5. Lixiviação.....	57
7. RECOMENDAÇÕES.....	63
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição das áreas contaminadas de acordo com a origem de contaminação (CETESB, 2008).	1
Figura 2 - Migração dos contaminantes em derramamento de hidrocarbonetos de petróleo.	4
Figura 3- Interface do modelo SCBR - versão 2.0.60.....	15
Figura 4 - Fonte de contaminação na zona não saturada. (GUIA DO USUÁRIO, 2008).	16
Figura 5 - Presença de lente na zona não saturada.	17
Figura 6 - Localização das camadas na zona não saturada.	18
Figura 7 - Modelo de caixa.	21
Figura 8 - Etapas da metodologia aplicada.	29
Figura 9 - Localização do Posto Campos Junior Ltda.	30
Figura 10 - Planta baixa e croqui (sem escala) das cercanias do posto.	31
Figura 11 - Perfis descritivos das sondagens e perfis dos poços de monitoramento.	33
Figura 12 - Escalas granulométricas segundo ASTM, A.A.S.H.T.O, ABNT e M.I.T.....	36
Figura 13 - Georreferenciamento no SCBR do Posto Campos Junior.	40
Figura 14 - Recarga em aquíferos freáticos.	42
Figura 15 - Localização do tanque de gasolina escolhido (TQ-5).	43
Figura 16 - Análise de sensibilidade 1: incremento na água de constituição.	51
Figura 17 - Análise de sensibilidade 2: incremento no parâmetro de Van Genuchten.	53
Figura 18 - Análise de sensibilidade 3: incremento n na condutividade hidráulica.	55
Figura 19 - Análise de sensibilidade 4: incremento na porosidade total.	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Frações molares dos BTEX na gasolina.....	8
Tabela 2 - Características do BTEX quanto à adsorção, volatilização e solubilidade.	9
Tabela 3 - Propriedades físico-químicas dos compostos BTEX e HPA.	10
Tabela 4- Valores orientadores para BTEX e HPAs segundo CONAMA nº420/09.	13
Tabela 5 - Limites de BTEX e concentrações médias obtidas no Brasil.	14
Tabela 6 - Descrição dos tanques de armazenamento subterrâneo.....	31
Tabela 7 – Análise qualitativa da água subterrânea.	33
Tabela 8 - Banco de dados hidrogeológicos SCBR 2.0.60.....	35
Tabela 9 - Resultados analíticos da amostras de solo para os compostos detectados e seus valores de prevenção.....	37
Tabela 10 - Características do cenário real.....	38
Tabela 11 - Valores de investigação para o BTEX.	39
Tabela 12 - Características do caso hipotético 1 (H1 – solo argilo siltoso).....	39
Tabela 13 - Características do caso hipotético 2 (H2 – solo areia siltoso).	39
Tabela 14 - Dados de entrada no módulo estudo.	41
Tabela 15 - Concentrações usadas para a simulação.....	43
Tabela 16 - Banco de dados hidrogeológicos do SCBR referente aos tipos considerados no trabalho.	44
Tabela 17 - Dados de entrada no módulo ambiente.	45
Tabela 18 - Resultados das concentrações no ar para o caso real (antraceno e naftaleno).	46
Tabela 19 - Coeficientes efetivos da lente e total, e porosidades preenchidas pela água e pelo ar - Cenário Real (Antraceno).	46
Tabela 20 - Coeficientes efetivos da lente e total, e porosidades preenchidas pela água e pelo ar - Cenário Real (Naftaleno).	47
Tabela 21 - Resultados das concentrações no ar para o cenário hipotético 1 - solo argilo siltoso (BTEX).	47
Tabela 22 - Resultados das concentrações no ar para o cenário hipotético 2 – solo areia siltoso (BTEX).	48
Tabela 23 - Coeficiente efetivo da lente, e porosidades preenchidas pela água e pelo ar - Cenário Hipotético 1 – solo argilo siltoso (BTEX).	48
Tabela 24 - Coeficiente efetivo total, e porosidades preenchidas pela água e pelo ar - Cenário Hipotético 1 – solo argilo siltoso (BTEX).	48

Tabela 25 - Coeficiente efetivo da lente, e porosidades preenchidas pela água e pelo ar - Cenário Hipotético 2 – solo areia siltoso (BTEX).....	49
Tabela 26- Coeficiente efetivo total, e porosidades preenchidas pela água e pelo ar - Cenário Hipotético 2 – solo areia siltoso (BTEX).....	49
Tabela 27 - Resultados da análise de sensibilidade 1 para o naftaleno.	51
Tabela 28 - Resultados da análise de sensibilidade 1 para o tolueno 1 (T1).	52
Tabela 29 - Resultados da análise de sensibilidade 1 para o tolueno 2 (T2).	52
Tabela 30 - Resultados da análise de sensibilidade 2 para o naftaleno.	53
Tabela 31 - Resultados da análise de sensibilidade 2 para o tolueno 1 (T1).	53
Tabela 32 - Resultados da análise de sensibilidade 2 para o tolueno2 (T2).	54
Tabela 33 - Resultados da análise de sensibilidade 3 para o naftaleno.	55
Tabela 34 - Resultados da análise de sensibilidade 3 para o tolueno1 (T1).	55
Tabela 35 - Resultados da análise de sensibilidade 3 para o tolueno2 (T2).	56
Tabela 37 - Resultados da análise de sensibilidade 4 para o naftaleno.	57
Tabela 38 - Resultados da análise de sensibilidade 4 para o tolueno1 (T1).	57
Tabela 39 - Resultados da análise de sensibilidade 4 para o tolueno2 (T2).	57
Tabela 40 - Concentração na água subterrânea, caso hipotético 1 (H1).	58
Tabela 41 - Concentração na água subterrânea, caso hipotético 2 (H2).	59
Tabela 42 - Tempo de chegada dos contaminantes na água subterrânea – Cenário Hipotético 1 (argilo siltoso sem lente).....	60
Tabela 43 - Tempo de chegada dos contaminantes na água subterrânea – Cenário Hipotético 2 (areia siltoso sem lente).	60

RESUMO

Nos casos de vazamentos de tanques de armazenamento de combustível que ocorrem na zona não saturada, a interação do contaminante com os diferentes constituintes do solo pode interferir no comportamento dos hidrocarbonetos nesse meio. Para analisar os processos de volatilização e lixiviação de HPAs e BTEX foi utilizado o modelo matemático SCBR (Solução Corretiva Baseada no Risco). No estudo efetuado, o objetivo foi verificar a influência de solos heterogêneos (lentes), presente no modelo somente acima da fonte de contaminação, no transporte de contaminantes. Para estas análises procedeu-se de diversas simulações, variando-se os compostos e os tipos de lente. Na primeira simulação foram utilizados os HPAs antraceno e naftaleno com as concentrações encontradas no solo de um posto de combustível localizado no interior de São Paulo. Para as outras simulações, foram simulados os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) considerando como concentração no solo os valores de investigação, segundo CONAMA nº420/09. Em todos os casos foi considerada a inclusão de lentes de argila e cascalho no solo, a fim de verificar a interferência destas nas concentrações de vapor no ar e de percolado que chega à água subterrânea. Os resultados apontaram que as maiores concentrações do HPAs e BTEX foram na presença da lente de cascalho, e menores quando presente a lente de argila. Essas diferenças estão relacionadas com a porosidade preenchida pelo ar e porosidade preenchida pela água no meio poroso. Dentre os parâmetros hidrogeológicos variados para a análise de sensibilidade, a condutividade hidráulica da lente foi o fator que mais contribuiu no incremento da concentração dos compostos no ar. Na lixiviação como o modelo considera a recarga constante, utilizando para cálculo a recarga abaixo da fonte, as concentrações e tempos que os compostos atingiram à água subterrânea não sofreram alterações com a variação da lente.

Palavras-chave: zona não saturada; solos heterogêneos; transporte de hidrocarbonetos de petróleo; SCBR.

ABSTRACT

In cases of leaks from storage tanks of fuel occurring in the vadose zone, the interaction of contaminant with the different soil constituents can influence the behavior of hydrocarbons in that environment. To analyze the processes of leaching and volatilization of BTEX and PAH's mathematical model SCBR (Risk Based Corrective Solution), developed by Universidade Federal de Santa Catarina in partnership with Petrobras was used. In the study conducted, the objective was to assess the influence of soil contaminant transport in heterogeneous. For this analysis to several simulations were carried out, varying the compost and soil types. In the first simulation were used PAH's anthracene and naphthalene at the concentrations found in soil from a petrol station. For the other simulations, monoaromatic hydrocarbons were simulated BTEX group (benzene, toluene, ethylbenzene and xylene) concentration in the soil as considering the values of research, according to CONAMA n°420/09. In all cases was considered the inclusion of lenses of clay and gravel soil in order to verify the interference of these concentrations of vapor in the air and leachate reaching the groundwater. The results showed that the highest concentrations of PAH's and BTEX were found in the presence of the lens of gravel and the lowest in presence of the lens of clay. These differences are related to the porosity filled with air and porosity filled with water in the porous medium. Among the various hydrogeological parameters for sensitivity analysis, the hydraulic conductivity of the lens was the factor which contributed to the increase in the concentration of compounds in the air. In leaching, as the model considers the constant reloading and use it to calculate the recharge blow the source, the concentrations and times that the compounds reached the groundwater did not change with the variation of the lens

Key-words: unsaturated zone; heterogeneous land; transport of petroleum hydrocarbons; SCBR.

1. INTRODUÇÃO

As questões relacionadas ao meio ambiente estão se tornando cada vez mais importantes para a sociedade, em razão da maior percepção de que os recursos naturais estão cada vez mais escassos, e de que o desenvolvimento acelerado que atualmente vivenciamos tem gerado problemas constantes de poluição que sempre foram negligenciados.

De acordo com dados da CETESB (2008), dentre as origens de contaminação, os postos de combustíveis destacam-se na lista como sendo responsáveis por 1.953 registros (78% do total), seguidos das atividades industriais com 337 (13%), das atividades comerciais com 120 (5%), das instalações para destinação de resíduos com 80 (3%) e dos casos de acidentes com 20 (1%). A Figura 1 ilustra esses resultados.

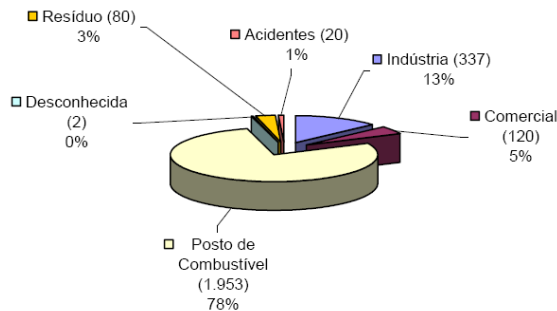


Figura 1 - Distribuição das áreas contaminadas de acordo com a origem de contaminação (CETESB, 2008).

Os vazamentos de contaminantes derivados de petróleo, provenientes de tanques de armazenamento subterrâneo de combustíveis representam um risco à saúde humana. Estes contaminantes tóxicos presentes no solo podem migrar e contaminar a água subterrânea destinada ao abastecimento ou ainda, volatilizarem a partir da água e/ou do solo e atingir a superfície. Como geralmente esses vazamentos de combustíveis ocorrem em pequenas quantidades, passam despercebidos pelos administradores dos postos, que somente tomam providências quando há uma perda considerável de combustível.

Em um derramamento de combustível no solo, seus componentes são separados nas fases dissolvida, líquida e gasosa. Uma pequena fração dos componentes da mistura se dissolve na água do lençol freático; uma segunda porção é retida nos espaços porosos do solo na forma líquida pura como saturação residual e outra parte dos

contaminantes passíveis de evaporação dão origem à contaminação atmosférica (NADIM et al.,1999). Essa partição deve-se a ampla composição de produtos nesses contaminantes, sendo que a maioria possui baixa solubilidade na água e maior persistência no solo. Nos casos da gasolina e do óleo diesel, os hidrocarbonetos monoaromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno e os três xilenos orto, meta e para, chamados compostos BTEX, são os constituintes, dentre os hidrocarbonetos, que têm maior solubilidade em água e, portanto, são os contaminantes com maior potencial de poluir o lençol freático (CORSEUIL; MARINS, 1998). Outros fatores como as interações com os argilominerais e com a matéria orgânica presente no solo são também determinantes para o comportamento no meio impactado.

1. OBJETIVOS

1.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste estudo é avaliar a influência de solos heterogêneos no transporte de hidrocarbonetos de petróleo em contaminação nas zonas não saturadas, através do modelo matemático SCBR.

1.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos são:

- Apresentar o modelo conceitual da zona não saturada do SCBR;
- Analisar o comportamento da lixiviação e volatilização dos HPAs e BTEX em função de solos heterogêneos utilizando como estudo de caso um posto de combustível localizado no interior do estado de São Paulo;
- Realizar a análise de sensibilidade para os parâmetros hidrogeológicos da lente: água de constituição, parâmetro de Van Genuchten, condutividade hidráulica e porosidade total, capazes de influenciar o transporte dos contaminantes (volatilização e lixiviação).

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Contaminação na Subsuperfície

A subsuperfície do solo recebe uma classificação vertical onde a variável que delimita essas duas principais zonas é a presença de água no solo. Conforme Guimarães (2003) a zona não saturada, também chamada de zona vadosa, é a região localizada entre a superfície do solo e a superfície freática ou do lençol subterrâneo e nela os poros estão parcialmente preenchidos por gases (principalmente ar e vapor d'água) e por água. A espessura desta zona pode variar desde menos de 1 m, em áreas alagadiças, até mais de 100 m em regiões desérticas. A precipitação que não é perdida através da evapotranspiração ou por escoamento superficial percola através da zona vadosa. A sua velocidade de infiltração é controlada basicamente pela condutividade hidráulica e grau de saturação dos sedimentos não saturados.

Em contaminações no solo, as propriedades físicas que mais influenciam no comportamento dos hidrocarbonetos são: a porosidade, a permeabilidade e a condutividade hidráulica (GUIGUER, 2000). Estes podem variar dentro do mesmo solo, influenciando no grau de contaminação e no transporte do soluto.

A porosidade consiste no percentual do volume ocupado por poros em relação a um volume definido. Estes poros são ocupados por água e ar, cuja proporção altera suas propriedades físico-químicas (GUIGUER, 2000). Ela depende, dentre outros fatores, do tamanho e formato das partículas do solo, da maneira como essas partículas estão agrupadas (arranjo), e da seleção por tamanho, ou seja, a porosidade é diretamente influenciada pela composição granulométrica do solo.

Outra característica importante do solo é a sua permeabilidade, que é a medida da facilidade com que o líquido e o vapor se movem através do meio. Normalmente, solos arenosos são mais permeáveis que os solos argilosos, pois permite uma maior taxa de penetração dos contaminantes no solo, atingindo rapidamente zonas mais profundas e, posteriormente, a água subterrânea (OLIVEIRA, 1998).

Para Guinguer (2000), a condutividade hidráulica é a medida da habilidade do solo em transportar um fluido, levando em consideração as propriedades deste fluido. A condutividade hidráulica depende das características do meio poroso (porosidade, tamanho, arranjo e distribuição das partículas) e das propriedades do fluido (obviamente um fluido viscoso terá no meio poroso, velocidade diferente da velocidade da água que tem baixa viscosidade).

2.1.1. Distribuição dos Contaminantes

O combustível quando derramado em subsuperfície, tende a migrar verticalmente, infiltrando-se na zona não saturada até atingir o lençol freático, como ilustrado na Figura 2.

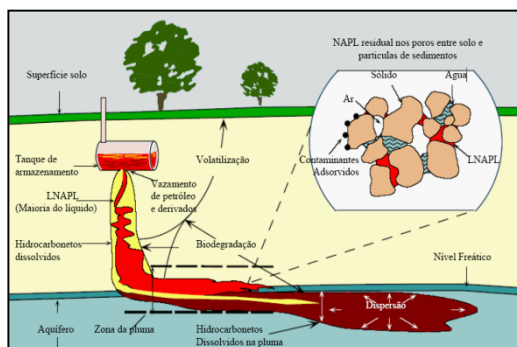


Figura 2 - Migração dos contaminantes em derramamento de hidrocarbonetos de petróleo.

Fonte: Adaptado de STEWART, 2005.

Após a ocorrência do vazamento, os hidrocarbonetos se infiltram no solo e interagem com o mesmo, manifestando-se de diversas formas. A fase em que os hidrocarbonetos se encontram no solo regula quais fenômenos governam o processo de migração, onde essas fases são redistribuídas no solo por vários processos de transferência e transformação. Os compostos de hidrocarbonetos de petróleo podem se apresentar no solo em cinco fases (EPA, 1996):

- a) **Fase Livre:** a fase livre ou NAPL (*Non Aqueous Phase Liquid*) é constituída por compostos orgânicos imiscíveis em água e que servem como fonte potencial para geração de plumas de contaminação. Podem ser mais espessos em casos onde o sistema freático é pouco dinâmico, e pouco permeável (várzeas) e/ou de acordo com o volume de produto derramado. Por ser imiscível em água e densidade menor que da água subterrânea, aparece como uma camada sobre o lençol freático ou franja capilar;
- b) **Fase Adsorvida:** é considerada como sendo o conjunto de contaminantes orgânicos ou metais retidos à superfície ou estrutura dos minerais constituintes do solo e do aquífero, localizados acima ou abaixo da superfície freática. Dessa

maneira, a adsorção representa um mecanismo de retenção de elementos ou moléculas pelos minerais. (DEUTSCH, 1997 apud SAMBERG, 2003). Dentre os minerais com maior capacidade adsorvida destacam-se, em ordem crescente de importância, as substâncias húmicas, os argilosminerais e os hidróxidos de Fe, Al e Mn. O processo de adsorção por argilas representam mecanismos de grande importância para contenção dos metais pesados e hidrocarbonetos no meio físico. Tal processo depende, dentre outros fatores, das superfícies externas e internas dos minerais, da composição das fases adsorventes, da superfície específica e do tamanho dos grãos, assim como da porosidade e espessura dos sedimentos;

- c) Fase Residual: pode ser definida como o conjunto de gotas desconectadas do NAPL e que formam uma fase descontínua e estática no meio físico. Esta fase é formada pela percolação da fase livre no aquífero, deixando um rastro que serve de fonte de contaminação para a fase dissolvida (SANBERG, 2003);
- d) Fase Dissolvida: acontece quando os contaminantes orgânicos e metais estão em contato direto com a água subterrânea. Esta fase representa a mais importante fonte de dispersão do meio físico. Se comparada com as fases residual, adsorvida e livre, a fase dissolvida apresenta baixos teores de contaminantes, mas, em contrapartida, afeta grandes volumes de materiais. A quantidade de produto que se dissolve depende essencialmente da solubilidade dos constituintes dos hidrocarbonetos e do grau de mistura entre a fase livre e a água subterrânea;
- e) Fase de Vapor: esta fase é constituída por contaminantes voláteis dos combustíveis, presentes principalmente na zona vadosa, e gerada pelo fracionamento das outras fases. Alguns contaminantes possuem maior tendência à volatilização, como no caso dos hidrocarbonetos oxigenados (alcoóis e ésteres). A mobilidade desse vapor no solo é em função de fatores, como: porosidade, densidade, conteúdo de água e de ar, espessura da zona vadosa, fração de carbono orgânico e coeficiente de difusão na fase líquida e gasosa. Segundo Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA, 1996), os hidrocarbonetos da fase de vapor são muito mais móveis e podem migrar relativamente a grandes distâncias ao longo de

caminhos de fluxo preferenciais como fraturas, juntas, camadas de areia e linhas de utilidades subterrâneas;

2.1.2. Mecanismos de Transporte

O conhecimento dos mecanismos de transporte e transferência que envolve cada fase de desagregação é importante para que seja aplicada a melhor tecnologia de remediação e recuperação de áreas contaminadas. A seguir será esclarecido cada mecanismo de transporte:

- a) Sorção: refere-se à aderência de um contaminante dissolvido em compostos orgânicos (carbono orgânico) e inorgânicos (minerais encontrados na argila) à matriz de um aquífero. Esse processo é capaz de afetar a migração de compostos químicos na água, já que compostos relativamente hidrofóbicos são sorvidos pelo carbono orgânico ou por minerais de argila, fazendo-os mover-se mais lentamente que o fluxo do líquido. (FETTER, 1994, WEIDEMEIER, 1999, UFSC, 2002);
- b) Adveção: consiste no processo onde os contaminantes seguem coincidentemente com os vetores de fluxo e possuem uma relação direta com a velocidade de percolação no solo. Com o deslocamento da água, os solutos presentes na mesma se movimentam com uma velocidade que é igual à velocidade medida na água e sem alterar sua concentração no solo. (KNOP, THOMÉ). Sendo a principal forma de controle da migração de contaminantes na subsuperfície, varia em função do material geológico, porosidade efetiva, gradiente hidráulico, das taxas de fluxo da água subterrânea e principalmente, da condutividade hidráulica. (FETTER, 1994, WEIDEMEIER, 1999, UFSC, 2002);
- c) Dispersão: a dispersão hidrodinâmica é o movimento em que as partículas se distribuem em todas as direções, como resultado de difusão molecular e dispersão mecânica. Esse processo contribui para a diminuição da concentração de contaminantes no fluido de percolação. Enquanto que a dispersão mecânica é composta pela dispersão longitudinal e dispersão transversal, ou seja, o espalhamento do soluto na direção paralela à direção do fluxo da água subterrânea, e ao espalhamento perpendicular à direção do fluxo de água subterrânea respectivamente, a difusão molecular ocorre devido à existência de gradientes de concentração causando a movimentação e migração dos

- compostos de uma área de alta concentração para uma de baixa concentração (SCHNOOR, 1995);
- d) Volatilização: processo de difusão pelo qual uma substância passa de sua fase líquida ou sólida para gasosa. A quantidade da substância que passa para esta fase vai depender de sua pressão de vapor, que é uma propriedade característica. Pode ser estimada com base na Lei de Henry, que determina que, na condição de equilíbrio, existe uma relação linear entre a pressão parcial da mesma na fase gasosa e sua fração molar dissolvida no líquido (THOMÉ; KNOP, 2006);
 - e) Degradação química: consiste no processo de transformação abiótica, devido à presença natural de reações químicas, podendo a pluma de contaminação sofrer atenuação por oxidação, redução ou hidrólise (MINISTRY FOR THE ENVIRONMENT, 1999 apud FATORELLI, 2005);
 - f) Biodegradação: O fenômeno de redução dos contaminantes transportados pela advecção ou diluição, através das reações químicas ou físico-químicas é denominado biodegradação. Estas reações são provenientes da interação entre os microorganismos presentes sob forma de biofilme na superfície do material geológico e o soluto. Na biodegradação os hidrocarbonetos de petróleo dissolvidos na água são transformados em dióxido de carbono, metano e água, resultando na redução da sua concentração e de sua massa (MINISTRY FOR THE ENVIRONMENT, 1999 apud FATORELLI, 2005; UFSC, 2002).

2.2. Caracterização dos Hidrocarbonetos

O petróleo é constituído por uma mistura complexa de hidrocarbonetos e, em menor quantidade, de compostos orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e organometálicos, sendo que os hidrocarbonetos podem representar mais de 90% de sua composição (ZILIO e PINTO, 2002 apud SCHNEIDER, 2005). A gasolina, subproduto do petróleo obtido através da destilação em refinarias, inclui na sua composição uma variedade de hidrocarbonetos, parafinas, olefinas, cicloparafinas e aromáticos, podendo variar de acordo com o método de extração, com a composição do petróleo e com os tipos de aditivos inseridos (API, 2001).

Os hidrocarbonetos policíclicoaromáticos (HPAs) fazem parte de uma família de compostos com dois ou mais anéis aromáticos

conjugados. Dentre os mais de 100 HPA existentes, a ATSDR (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry*) e a USEPA escolheram 16 compostos nas avaliações de risco toxicológico que mais freqüentemente são identificados em locais contaminados e com as maiores concentrações. São eles: naftaleno, acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno, benzo(k)fluoranteno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno, fluoranteno, fluoreno, ideno(123-cd)pireno, fenantreno e pireno (ATSDR, 1995 apud CHIARANDA, 2006). Como pode ser observado na Tabela 3Tabela 1, são pouco voláteis, pois apresentam baixa pressão de vapor e constante da Lei de Henry. O peso molecular também interfere na volatilização. Compostos de pesos moleculares mais baixos são mais voláteis do que os mais pesados. Os HPAs apresentam, também, coeficientes de partição carbono orgânico/água (Koc) superiores a 1.000, demonstrando grande hidrofobicidade do composto em água, conseqüentemente, tem maior potencial em se adsorver à matéria orgânica do solo.

Conhecidos coletivamente como BTEX, os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos são vastamente usados como solventes industriais. São os principais componentes aromáticos encontrados em muitos produtos do petróleo e freqüentemente são encontrados na água subterrânea resultante de vazamento de tanque de estocagem e encanamentos subterrâneos (JOHNSON, et al., 2003). Em geral, os compostos BTEX fazem parte da constituição da gasolina brasileira nas proporções apresentadas na abaixo:

Tabela 1 - Frações molares dos BTEX na gasolina.

<i>Hidrocarboneto</i>	<i>Fração Molar (%)</i>
Benzeno	0,59
Tolueno	3,28
Etilbenzeno	1,147
m,p-xileno	4,576
o-xileno	1,8
BTEX total	11,393

Fonte: FERNANDES, (2002).

Os hidrocarbonetos aromáticos possuem grande mobilidade em água por serem, dentre os hidrocarbonetos, os mais solúveis em água.

Hidrocarbonetos aromáticos possuem também alta mobilidade em sistemas solo-água, característica que pode ser representada pela alta solubilidade e significativamente pelo menor coeficiente de partição de carbono orgânico (Koc). Um menor coeficiente de partição implica em uma lenta adsorção no solo e, conseqüentemente, um transporte preferencial via água. Além de migrarem mais rapidamente através das águas, atingindo mananciais de abastecimento, os compostos aromáticos são os mais voláteis dentre os hidrocarbonetos, característica essa representada pelos altos valores de pressão de vapor e constante de Henry (Tabela 2e Tabela 3).

Os contaminantes BTEX são considerados substâncias perigosas por afetarem o sistema nervoso central, sendo o benzeno o mais tóxico deles, podendo causar leucemia. Em altas concentrações em curtos períodos (exposição aguda), podem levar à morte, no caso de ingestão ou inalação de benzeno por uma pessoa.

Tabela 2 - Características do BTEX quanto à adsorção, volatilização e solubilidade.

Compostos	Adsorção nas partículas do solo (%)	Volatilização (%)	Fração solubilizada na água subterrânea e na solução do solo (%)
Benzeno	3	62	35
Tolueno	3	77	20
Etilbenzeno	21	59	20
Xilenos	15	54	31

Fonte: TECNOHIDRO, 2001.

Tabela 3 - Propriedades físico-químicas dos compostos BTEX e HPA.

<i>Hidrocarboneto</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Peso Molecular (g/mol)</i>	<i>Densidade Relativa</i>	<i>Solubilidade em água (mg/L) - 25°C</i>	<i>Pressão de Vapor (atm)</i>	<i>Constante da Lei de Henry (adimensional)</i>	<i>Log Kow (25°C)</i>	<i>Koc</i>	<i>Difusividade em ar (cm²/s)</i>	<i>Difusividade em água (cm²/s)</i>
Benzeno	C ₆ H ₆	78,1	0,877	1780,0	1,25E-01	2,25E-01	2,13	8,12E+01	8,80E-02	9,80E-06
Tolueno	C ₇ H ₈	92,1	0,867	515,0	3,75E-02	1,74E-01	2,69	2,34E+02	8,70E-02	8,60E-06
Etilbenzeno	C ₈ H ₁₀	106,2	0,867	152,0	1,25E-02	3,58E-01	3,13	5,37E+02	7,50E-02	7,80E-06
p-xileno	C ₈ H ₁₀	106,2	0,861	215,0	1,15E-02	2,33E-01	3,18	5,90E+02	-	-
m-xileno	C ₈ H ₁₀	106,2	0,884	160,0	1,90E-02	2,95E-01	3,20	6,12E+02	7,00E-02	7,80E-06
o-xileno	C ₈ H ₁₀	106,2	0,88	220,0	1,15E-02	2,28E-01	3,15	5,57E+02	8,70E-02	1,00E-05
Naftaleno	C ₁₀ H ₈	128,2	1,03	31,0	3,63E-04	1,74E-02	3,37	8,44E+02	5,90E-02	7,50E-06
Acenaftileno	C ₁₂ H ₈	152,2	0,089	3,8	4,09E-05	3,39E-03	4,00	2,77E+03	4,40E-02	7,53E-06
Acenafteno	C ₁₂ H ₁₀	154,2	1,19	1,9	1,50E-05	4,91E-03	3,92	2,38E+03	4,21E-02	7,69E-06
Fluoreno	C ₁₃ H ₁₀	166,2	1,202	1,1	7,06E-06	3,19E-03	4,18	3,90E+03	3,60E-02	7,88E-06
Antraceno	C ₁₄ H ₁₀	178,2	1,283	4,5E-02	7,69E-07	1,60E-03	4,54	7,69E-03	3,24E-02	7,74E-06
Pireno	C ₁₆ H ₁₀	202,3	1,271	0,13	1,17E-07	3,71E-04	5,18	2,57E+04	3,30E-02	7,24E-06
Benzo(a)antraceno	C ₁₈ H ₁₂	228,3	1,254	1,10E-02	5,98E-09	2,34E-04	5,91	1,02E+05	3,24E-02	9,00E-06
Criseno	C ₁₈ H ₁₂	228,3	1,274	1,50E-03	1,06E-09	1,80E-04	5,79	8,14E+04	2,48E-02	6,21E-06
Benzo(b)fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	252,3	-	1,50E-03	6,67E-08	-	5,80	8,30E+04	2,26E-02	5,56E-06
Benzo(k)fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	252,3	-	8,00E-04	4,07E-11	6,46E-06	6,00	1,21E+05	2,26E-02	5,56E-06
Indeno(1,2,3-cd)pireno	C ₂₂ H ₁₂	276,3	-	6,20E-02	1,00E-09	2,07E-11	7,00	8,00E+05	2,30E-02	4,41E-06
Benzo(g,h,i)perileno	C ₂₂ H ₁₂	268,4	-	3,00E-04	2,22E-10	3,03E-05	6,50	3,11E+05	4,90E-02	5,56E-06
Dibenzo(a,h)antraceno	C ₂₂ H ₁₄	278,4	1,28	5,00E-04	1,33E-08	3,07E-06	6,75	4,99E+05	2,00E-02	5,24E-06

Fonte: TPHCH (1997); KAIPPER (2003); PALUDO (2007).

2.3. Legislação vigente para monoaromáticos e policicloaromáticos

2.3.1. Qualidade do Solo e da Água Subterrânea

A demanda dos recursos hídricos subterrâneos para o abastecimento público nos últimos anos exigiu dos órgãos ambientais um maior controle e fiscalização da qualidade dos solos e da água a fim de proteger a saúde pública. Dessa maneira foram criadas inicialmente pelos órgãos internacionais programas de prevenção e controle de contaminação dos solos e das águas subterrâneas, com os quais buscaram identificar os principais problemas de poluição destes ambientes e preparar subsídios tecnológicos para avaliação e prevenção.

O primeiro país a estabelecer um programa para a avaliação de contaminação foi a Holanda. Através da “Lista Holandesa”, o governo holandês estabeleceu uma lista de valores orientadores nos quais são utilizados nas avaliações de risco de áreas contaminadas. Os valores orientadores são derivados de modelagens de avaliação de risco e consideram os efeitos toxicológicos e ecotoxicológicos, sendo utilizados para enquadrar o solo e águas subterrâneas em níveis de qualidade (CASARINI et al., 2001).

Os valores orientadores são concentrações de substâncias químicas que fornecem orientação sobre a condição de qualidade de solo e de água subterrânea e são utilizados como instrumentos para prevenção e controle da contaminação e gerenciamento de áreas contaminadas sob investigação. Em geral, os valores orientadores são estabelecidos com base no risco a saúde humana de acordo com um cenário genérico de exposição, considerando as condições mais conservadoras possíveis: (i) admite-se que o receptor está imediatamente sobre a fonte de contaminação, ou seja, onde se verificam as maiores concentrações; (ii) são consideradas todas as vias de exposição, ou seja, os caminhos de ingresso do contaminante no organismo: ingestão de solo/água, inalação de vapores/particulados e contato dérmico; (iii) para substâncias carcinogênicas admite-se risco para a saúde humana de 10^{-4} a 10^{-6} significando que existe a possibilidade de ocorrer um caso adicional de tumor letal em cada 10.000 a 1 milhão de pessoas (CETESB, 2001).

No Brasil, o primeiro órgão ambiental a estabelecer valores orientadores foi a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

(CETESB) através da “Lista dos Valores Orientadores para Solo e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2001”. Esta listagem foi atualizada e substituída pelo mesmo órgão através da atual “Decisão de Diretoria nº195/2005”. Ela foi elaborada pelo princípio da “aptidão para o uso” e propõe três níveis de valores orientadores: (i) valor de referência de qualidade (VRQ) para o meio solo, (ii) valor de prevenção (VP) para o meio solo, (iii) valor de intervenção (VI) para os meios solo e água subterrânea.

O VRQ é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea, que define um solo como limpo ou a qualidade natural da água subterrânea. O VP é a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea. Este valor indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo-se os receptores ecológicos e a qualidade das águas subterrâneas. E por fim, o VI a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição genérico. Acima desse valor a área é classificada como “Área contaminada sob Investigação”, sendo necessárias ações para resguardar os receptores de risco.

Ainda sobre os valores de intervenção, estes estão disponíveis a três tipos de uso de solo diferentes: agrícola, residencial e industrial, sendo as menores concentrações ao tipo agrícola e as maiores ao tipo industrial.

No âmbito nacional o Conselho nacional do Meio Ambiente (CONAMA) constituiu os critérios e valores orientadores de qualidade do solo e água subterrânea através da Resolução nº420/2009. A classificação dos níveis dos valores e os tipos de uso de solo são similares como preconizada pela CETESB com uma pequena mudança no termo valor de intervenção para valor de investigação. Na Tabela 4 segue os valores orientadores para alguns HPA e para os BTEX segundo o CONAMA .

Tabela 4- Valores orientadores para BTEX e HPAs segundo CONAMA n°420/09.

Substância	SOLO (mg/kg)					ÁGUA SUBTERRÂNEA
	VRQ	VP	VI			(µg/L)
			Agrícola	Residencial	Industrial	VI
BTEX						
Benzeno	na	0,030	0,06	0,08	0,15	5,00
Tolueno	na	0,140	30,00	30,00	75,00	700,00
Etilbenzeno	na	6,200	35,00	40,00	95,00	300,00
Xilenos	na	0,130	25,00	30,00	70,00	500,00
HPA						
Antraceno	na	0,039	-	-	-	-
Benzo(a)antraceno	na	0,025	9,00	20,00	65,00	1,75
Benzo(a)pireno	na	0,052	0,40	1,50	3,50	0,70
Benzo(g,h,i)perileno	na	0,570	-	-	-	-
Benzo(k)flouranteno	na	0,380	-	-	-	-
Criseno	na	81,000	-	-	-	-
Dibenzo(a,h)antraceno	na	0,080	0,15	0,60	1,30	0,18
Fenantreno	na	3,300	15,00	40,00	95,00	140,00
Indeno(1,2,3-cd)pireno	na	0,031	2,00	25,00	130,00	0,17
Naftaleno	na	0,120	30,00	60,00	90,00	140,00

Nota: na – não se aplica para substâncias orgânicas

2.3.2. Qualidade do Ar

Na avaliação da qualidade do ar, são encontradas duas subdivisões: meio ambiente e higiene ocupacional, sendo este último voltado à proteção dos trabalhadores quando expostos aos poluentes gerados em ambientes ocupacionais ou de trabalho, e que possam comprometer a sua saúde. Para que a avaliação desta exposição não seja praticada de forma subjetiva, são adotados parâmetros ou padrões de qualidade do ar. De acordo com Carvalho et al. (2003), o padrão de qualidade do ar define legalmente um limite máximo para a concentração de um componente atmosférico durante determinado

período de tempo que, garante a proteção da saúde e do bem-estar das pessoas.

A regulamentação de saúde ocupacional relativa às atividades industriais é uma atividade do Ministério do Trabalho no Brasil, que através do Decreto-Lei nº 5.452 de 1943, foram estabelecidas na Norma Regulamentadora (NR) 15. Esse Ministério baseou seus padrões nos valores limites de tolerância (VLT) publicados pelo “*American Conference of Governmental Industrial Hygienists*” (ACGIH), não sendo atualizados anualmente como a ACGIH o faz. Os limites de exposição em mg/m³ são baseados em 48 horas por semana no Brasil. A Tabela 5 apresenta os limites dos compostos BTEX sugeridos por órgãos nacionais e internacionais para qualidade do ar em ambientes industriais e não industriais, e as concentrações médias obtidas a partir do levantamento bibliográfico da situação no Brasil feito por Gioda e Aquino Neto (2003):

Tabela 5 - Limites de BTEX e concentrações médias obtidas no Brasil.

Poluente	NR - 15 (mg/m ³) 48h/sem	Resolução nº176/2000 (mg/m ³)*	CONAMA (mg/m ³)	NIOSH (mg/m ³)	OSHA (mg/m ³)	Faixa de concentrações encontradas no Brasil (µg/m ³)	
						Interno	Externo
Benzeno	1 - 2,5**	NS	NS	0,1	1	0,78 a 78	0,65 a 2,80
Tolueno	78	NS	NS	100	200	55 a 775	10 a 21,20
Xilenos	78	NS	NS	100	100	4,28 a 114	1,37 a 3,80

Notas: *ambientes internos; **casos especiais; NS = não sugerido.

Fonte: Adaptado de Gioda e Aquino Neto (2003a).

3.4 SCBR

O modelo SCBR – Solução Corretiva Baseada no Risco – é resultado da parceria entre a Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), através do Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas (REMAS) e a PETROBRAS (Petróleo Brasileiro S.A), com a colaboração da empresas de tecnologias ambientais TECNOAMB e de base tecnológica ESSS (*Enginnering Simulation and Scientific Software*).

O SCBR foi desenvolvido para auxiliar na tomada de decisão no gerenciamento ambiental de áreas impactadas ou de áreas onde são desenvolvidas atividades potencialmente poluidoras. O modelo com interface bidimensional (Figura 3) permite a determinação do fluxo da água subterrânea, a estimativa do alcance e da velocidade de migração de plumas de contaminação, a definição de perímetros de proteção de aquíferos, o cálculo das taxas de volatilização e percolação dos contaminantes na zona vadosa, a adoção de esquemas de distribuição de pontos para amostragem na área investigada, o cálculo e o mapeamento do risco à saúde humana considerando diversas rotas de exposição, a simulação da aplicação de diversas tecnologias de remediação (bombeamento, barreiras físicas, sistemas de injeção) contemplando a heterogeneidade do aquífero. No caso de contaminações por derramamentos de combustíveis brasileiros, onde existe a adição de álcool, o modelo SCBR considera a interferência do etanol sobre a biodegradação e a solubilidade dos hidrocarbonetos de petróleo.

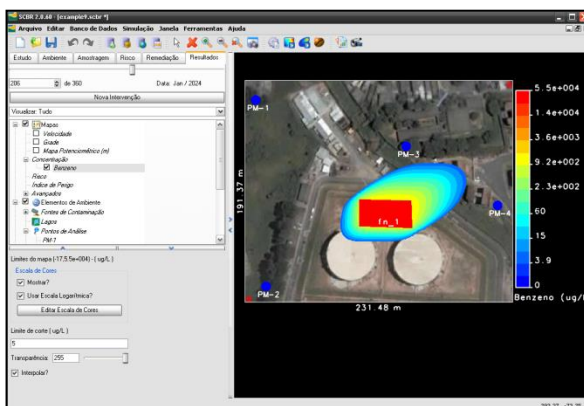


Figura 3- Interface do modelo SCBR - versão 2.0.60.

A formulação numérica do SCBR foi desenvolvida com base no cenário comumente encontrado em centros urbanos, que é a contaminação das águas subterrâneas de unidades de aquíferos não confinados. O modelo não é adequado para aquíferos confinados. Neste modelo conceitual, as fontes de liberação dos contaminantes são os vazamentos ou derramamentos decorrentes de acidentes ou falhas de armazenamento e distribuição de compostos químicos (ex: combustíveis, tintas, solventes, etc.) (CORSEUIL, 2006).

3.4.1. Modelo Conceitual da Zona Não Saturada

O modelo simula contaminações na zona saturada e na zona não saturada. Assim, o SCBR simula também o cenário da contaminação de solo e aquíferos proveniente de fontes situadas nas zonas não saturadas (Figura 4). A análise do fluxo do contaminante nessa zona é complexa em razão da heterogeneidade do solo e de apresentar diferentes permeabilidades, porosidades, condutividades hidráulicas entre outros parâmetros e, conseqüentemente, influenciar no comportamento dos hidrocarbonetos.

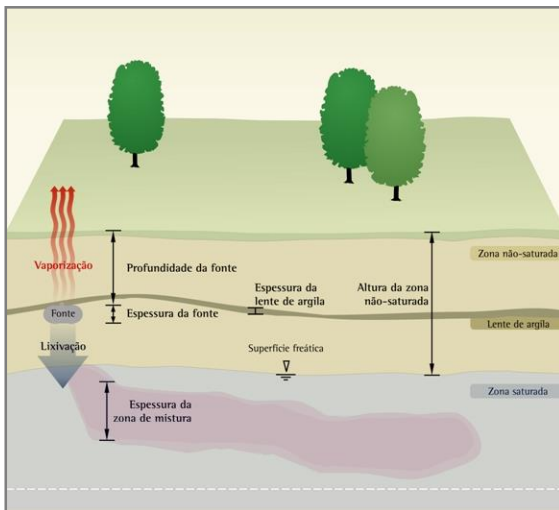


Figura 4 - Fonte de contaminação na zona não saturada. (GUIA DO USUÁRIO, 2008).

Enquanto que para a zona saturada, o modelo é numérico e bidimensional, nos casos de fontes na zona vadosa, o SCBR simula os transportes de lixiviação e volatilização de compostos orgânicos voláteis no solo em uma dimensão (vertical) e é analítico. Além disso, o modelo simula apenas o transporte da fase dissolvida no processo de lixiviação, o transporte de líquidos de fase não aquosa (NAPLs) não é simulado. Outras limitações e hipóteses do modelo na zona vadosa valem ser destacadas:

- O modelo é unidimensional (1D) e considera que as perdas na fonte ocorrem pelos processos de volatilização e lixiviação;

- A zona vadosa abaixo da fonte é considerada como sendo homogênia e uniforme (pode existir lente acima da fonte). A condutividade hidráulica é calculada como função da umidade. Todavia, esta umidade é considerada constante em função da profundidade;
- A fonte possui concentração uniforme no volume;
- A taxa de infiltração (recarga) é constante;
- Não são consideradas variações no nível d'água. A profundidade do aquífero é constante;
- Assume-se que o LNAPL é imóvel;
- O efeito de cosolvência, causado pela presença do etanol, é desconsiderado;
- A inibição da biodegradação, causada pela presença do etanol, são desconsiderados na zona não saturada;
- Não é considerada a alteração do retardo devido a presença do etanol.

O SCBR possibilita o usuário optar pela presença de lente no solo, ou seja, uma camada de solo ou rocha diferente do solo matriz. O modelo considera a lente somente na região acima da fonte (Figura 5). Mesmo que isso não influencie diretamente na percolação do contaminante, o processo de infiltração (recarga do aquífero) é influenciado pela lente, alterando a concentração do produto dissolvido que atinge a zona saturada e logo, na pluma de contaminação.

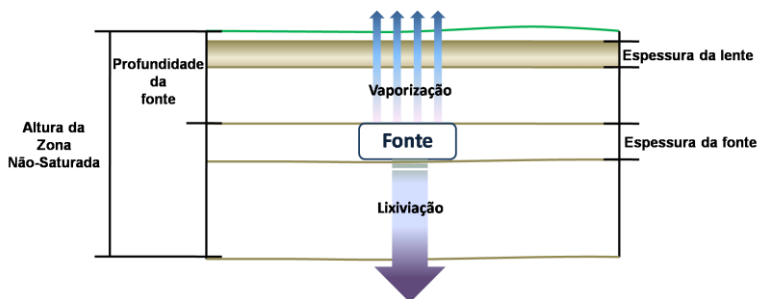


Figura 5 - Presença de lente na zona não saturada.

Para determinar a concentração na água e a concentração no ar, o SCBR utiliza de um modelo de compartimentos em que são utilizados diferentes modelos para descrever a zona da fonte, zona vadosa acima da fonte (camadas 0, 1 e 2) e a zona entre a fonte e a água subterrânea (camada 3), gerando resultados para cada uma delas (Figura 6). Dessa

maneira é possível analisar como o contaminante se comporta no solo através dos mecanismos de advecção, dispersão, biodegradação e volatilização.

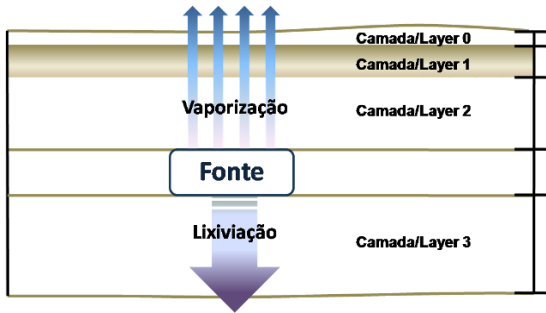


Figura 6 - Localização das camadas na zona não saturada.

As camadas zero, dois e três referem-se ao um mesmo tipo de solo, ao solo matriz da área de estudo. A camada zero possui uma espessura fixa de 0,001 m; a camada um representa a lente (solo com propriedades físicas diferentes da matriz) e sua espessura é definida pelo usuário; a espessura da camada dois é igual à profundidade da fonte menos as espessuras da lente e da camada zero; e a camada três que é onde ocorre a lixiviação, tem espessura igual à altura da zona não saturada menos a profundidade e espessura da fonte.

3.4.2. Formulação Matemática

O modelo SCBR foi concebido supondo que se há presença de contaminante no solo é porque existe fase residual, isto é, gotas desconectadas do NAPL, que formam uma fase descontínua e estática no meio físico. Porém, para que haja fase residual a concentração do composto na zona vadosa (fase líquida) deve ser superior à sua concentração de solubilidade (Lei de Raoult). Esta condição deve ser respeitada pelo fato que o modelo não simula o NAPL e considera que este deve estar dissolvido na água para que os processos de volatilização e lixiviação ocorram. Para determinar a concentração na fase líquida é utilizada a seguinte equação:

$$C_w = \frac{C_T \times \rho_b}{(\rho_b \times K_{oc} \times F_{oc}) + \theta_w + (\theta_a \times K_H)} \quad \text{(equação 1)}$$

em que:

- C_w = concentração do composto na fase líquida [mg/L];
- C_T = concentração do composto no solo [mg/kg];
- ρ_b = densidade aparente do solo a área da fonte [g/cm³];
- F_{oc} = fração orgânica de carbono no solo [g oc/g solo];
- K_{oc} = coeficiente de partição do carbono orgânico para o composto [ml/g];
- K_H = constante de Henry para o composto [mg/L vapor]/[mg/L de água];
- θ_w = porosidade preenchida de água na zona vadosa [-];
- θ_a = é a porosidade preenchida de ar na zona vadosa [-].

$$C_{wRaoult} = S_w \times X \quad (\text{equação 2})$$

em que:

- $C_{wRaoult}$ = concentração de saturação na água (Lei de Raoult) [mg/L];
- S_w = solubilidade do composto químico em água pura (banco de dados SCBR) [mg/L];
- X = fração molar do composto [adimensional].

Quando verificada a fase residual, a perda total na fonte é determinada considerando-se as perdas por volatilização e lixiviação (Equação 3).

$$\beta_T = \beta_v + \beta_w \quad (\text{equação 3})$$

sendo:

$$\beta_v = \frac{D_{effT} \times K_H \times MW_{TPH} \times S_w}{\rho_b \times L_d \times L_w \times F_{TPH} \times MW} \quad (\text{equação 4})$$

- β_v = perda por volatilização [1/d];
- D_{effT} = coeficiente de difusão efetiva total no solo [cm²/s];
- K_H = constante da Lei de Henry [adimensional];
- MW_{TPH} = peso molecular de TPH [g/mol];
- S_w = solubilidade do composto químico em água pura [mg/L];
- ρ_b = densidade do solo [kg/L ou g/cm³];
- L_d = comprimento do caminho de difusão [cm];
- L_w = comprimento da fonte [cm];
- F_{TPH} = fração molar do hidrocarboneto na mistura [g/g];

- MW = peso molecular do hidrocarboneto [g/mol].

$$\beta_w = \frac{q \times MW_{TPH} \times S_w}{\rho b \times L_w \times F_{TPH} \times MW} \quad (\text{equação 5})$$

- β_w = perda por lixiviação [1/d];
- q = taxa de recarga [cm/d];
- MW_{TPH} = peso molecular de TPH [g/mol];
- S_w = solubilidade do composto químico em água pura [mg/L];
- ρb = densidade do solo [kg/L ou g/cm³];
- L_w = comprimento da fonte [cm];
- F_{TPH} = fração molar do hidrocarboneto na mistura [g/g];
- MW = peso molecular do hidrocarboneto [g/mol].

No caso da gasolina brasileira a presença de etanol aumenta a solubilidade dos compostos orgânicos voláteis, facilitando a transferência de BTEX na fase aquosa. O modelo considera que na concentração medida o efeito de cossolvência já está presente, quando há a inclusão do etanol na simulação de dois compostos juntos. O SCBR regula a transferência de massa do etanol a partir da especificação de sua solubilidade na água, definida no banco de dados.

A zona da fonte é descrita como sendo uma fonte finita bem misturada que decai com o tempo. O decaimento da massa total na fonte ocorre por volatilização e lixiviação através da seguinte fórmula:

$$\frac{dm}{dt} = - \frac{J_v}{MW} - \frac{J_w}{MW} \quad (\text{equação 6})$$

em que:

- m = número de moles do composto por unidade de área na fonte [moles/cm²];
- MW = peso molecular do composto [g/mol];
- J_w = taxa de decaimento de massa por área decorrente da percolação da água [g/cm²/d];
- J_v = taxa de decaimento de massa por área decorrente da volatilização [g/cm²/d];
- t = tempo [d].

3.4.2.1. Volatilização

O modelo de concentração na atmosfera admite que as emissões voláteis que saem do solo, entram em uma caixa fictícia acima deste.

Essa caixa é considerada bem ventilada na qual ocorre a mistura completa do contaminante. A concentração do composto no ar é calculada pela equação 7:

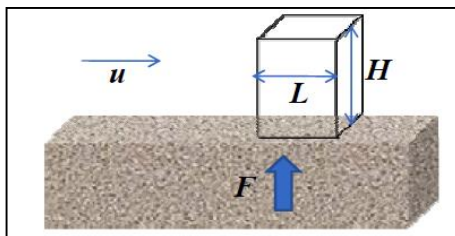


Figura 7 - Modelo de caixa.

$$C = \frac{J_v \times Lw}{\mu \times H} \quad (\text{equação 7})$$

em que:

- C = concentração do contaminante no ar [g/cm^3];
- J_v = taxa de decaimento de massa por área decorrente da volatilização [$\text{g}/\text{cm}^2/\text{d}$];
- Lw = comprimento da fonte [m];
- μ = velocidade do vento [m/s];
- H = altura da caixa [m].

As perdas por volatilização são calculadas utilizando-se um modelo de fluxo de vapor em estado pseudo-estacionário na qual se assume queda linear de concentração da área da fonte à superfície do solo, baseado na Lei de Fick;

$$J_v = \frac{D_{eff} \tau \times C_{vs} (86400s)}{L_d} \quad (\text{equação 8})$$

em que:

- J_v = taxa de decaimento de massa por área decorrente da volatilização [$\text{g}/\text{cm}^2/\text{d}$];
- $D_{eff} \tau$ = coeficiente de difusão efetiva total no solo [cm^2/s];
- C_{vs} = concentração na fase vapor na fonte [$\text{g}_{\text{composto}}/\text{cm}^3_{\text{vapor}}$];
- L_d = comprimento do caminho de difusão [cm].

Nesta abordagem, a solução de estado estacionário para o transporte de vapor é acoplada a uma concentração da fonte variável no tempo. Assume-se que o transporte de vapor atinge uma condição estacionária muito mais rapidamente que a taxa em que a concentração na fonte muda com o tempo.

A concentração na fase de vapor na fonte é calculada através da Lei de Henry:

$$C_{vs} = C_{ws} \times K_H \times \left(\frac{L}{1000\text{cm}^3} \times \frac{g}{1000\text{mg}} \right) \quad (\text{equação 9})$$

em que:

- C_{vs} = concentração do composto na fase de vapor na fonte [g/cm^3];
- C_{ws} = concentração de equilíbrio na fase aquosa (Lei de Raoult) [mg/L];
- K_H = constante da Lei de Henry para um composto [$(\text{mg}/\text{L vapor})/(\text{mg}/\text{L água})$];

A dissolução de equilíbrio de um composto na água é dada pela Lei de Raoult que considera a solubilidade do composto na água e sua fração molar:

$$C_{ws} = S_w \times X \quad (\text{equação 10})$$

em que:

- C_{ws} = concentração de equilíbrio na fase aquosa [mg/L];
- S_w = solubilidade do composto químico em água pura [mg/L];
- X = fração molar do composto químico no produto [adimensional].

O coeficiente de difusão efetiva total para a zona vadosa e lente combinados é estimado como uma média ponderada pela profundidade (Johnson and Ettinger):

$$Def_T = \frac{(hv + h_{lens})}{\frac{hv}{Def_v} + \frac{h_{lens}}{Def_{lens}}} \quad (\text{equação 11})$$

em que:

- Def_T = coeficiente de difusão efetiva total no solo [cm^2/s];

- h_v = espessura da zona vadosa sobre a fonte (menos a espessura das lentes) [cm]
- h_{lentes} = espessura das lentes [cm].
- $Def_f v$ = coeficiente de difusão efetiva na zona vadosa acima da fonte (sem incluir lentes) [cm²/s];
- $Def_f lens$ = coeficiente de difusão efetiva para lentes [cm²/s].

Os coeficientes de difusão efetiva do solo e da lente, acima da fonte, são calculados usando-se a relação de Millington-Quirk:

$$Def_f v = \left[D_{air} \times \left(\frac{\theta a_v}{\theta T_v} \right)^{10/3} \right] + \left[\frac{D_{water}}{K_H} \times \left(\frac{\theta w_v}{\theta T_v} \right)^{10/3} \right] \text{ (equação 12)}$$

$$Def_f lens = \left[D_{air} \times \left(\frac{\theta a_{lens}}{\theta T_{lens}} \right)^{10/3} \right] + \left[\frac{D_{water}}{K_H} \times \left(\frac{\theta w_{lens}}{\theta T_{lens}} \right)^{10/3} \right] \text{ (equação 13)}$$

em que:

- $Def_f v$ = coeficiente de difusão efetiva na zona vadosa acima da fonte (sem incluir lentes) [cm²/s];
- $Def_f lens$ = coeficiente de difusão efetiva para lentes [cm²/s];
- D_{air} = coeficiente de difusão molecular para o composto no ar [cm²/s];
- D_{water} = coeficiente de difusão molecular para o composto na água [cm²/s];
- θa_v = porosidade preenchida de ar na zona vadosa [cm³ ar /cm³ solo];
- θw_v = porosidade preenchida de água na zona vadosa [cm³ água /cm³ solo];
- θT_v = porosidade total na zona vadosa [cm³ poros /cm³ solo];
- θa_{lens} = porosidade preenchida de ar nas lentes [cm³ ar /cm³ solo];
- θw_{lens} = porosidade preenchida de água nas lentes [cm³ água /cm³ solo];

- θ_{lens} = porosidade total nas lentes [cm^3 poros / cm^3 solo];
- K_H = constante da Lei de Henry para um composto [(mg/l vapor)/(mg/l água)].

Para resolver as equações 12 e 13, a determinação da porosidade preenchida de ar na zona vadosa é feita subtraindo a porosidade preenchida de água na zona vadosa da porosidade total na zona vadosa. Para a porosidade preenchida de ar na lente segue a mesma relação, porém usa-se a porosidade total da lente e a porosidade preenchida de água na lente.

$$\theta_a = \theta_T - \theta_w \quad (\text{equação 14})$$

em que:

- θ_a = porosidade preenchida de ar n [cm^3 ar / cm^3 solo];
- θ_T = porosidade total na zona vadosa [cm^3 poros / cm^3 solo]
- θ_w = porosidade preenchida de água na zona vadosa [cm^3 água / cm^3 solo].

A porosidade preenchida pela água pode ser determinada pela seguinte fórmula hidráulica:

$$Kr = \left[\frac{\theta_w - \theta_r}{\theta_T - \theta_r} \right]^\gamma \quad (\text{equação 15})$$

em que:

- Kr = permeabilidade relativa [adimensional];
- γ = parâmetro de distribuição do tamanho de poro [adimensional];
- θ_r = água de constituição [cm^3 água / cm^3 solo];
- θ_T = porosidade total na zona vadosa [cm^3 poros / cm^3 solo].

sendo:

$$Kr = \frac{q}{Ksu} \quad (\text{equação 16})$$

$$\gamma = 3 + \frac{2}{(n-1) \times (1-0,5^{(n-1)})} \quad (\text{equação 17})$$

em que:

- Kr = permeabilidade relativa [adimensional];
- q = taxa de recarga [cm/d];

- K_{su} = condutividade hidráulica da zona não saturada [cm/d];
- γ = parâmetro de distribuição do tamanho de poro [adimensional];
- n = parâmetro de Van Genuchten [adimensional].

3.4.2.2. Lixiviação

O transporte unidimensional do percolado utiliza as equações de advecção e dispersão para simular as concentrações aquosas abaixo da fonte. O modelo somente considera a dispersão longitudinal, ou seja, perpendicular ao sentido do fluxo subterrâneo:

$$R \frac{\partial C_w}{\partial t} = \underbrace{D_x \frac{\partial^2 C_w}{\partial x^2}}_{\text{Dispersão}} - \underbrace{\bar{v} \frac{\partial C_w}{\partial x}}_{\text{Advecção}} - \underbrace{\mu C_w}_{\text{Degradação de 1ª ordem}} \quad (\text{equação 18})$$

em que:

- C_w = concentração do contaminante na fase dissolvida (Lei de Raoult) [mg/L];
- D_x = coeficiente de dispersão na zona não saturada [cm²/d];
- \bar{v} = velocidade de escoamento (velocidade intersticial) [cm/d];
- μ = coeficiente de decaimento de primeira ordem para determinado composto [1/d];
- x = distância abaixo da fonte (medida positivamente) [cm];
- t = tempo [d];
- R = fator de retardo [adimensional].

Como condição de contorno inicial, abaixo da fonte assume-se concentração zero em tempo igual a zero. A concentração de lixiviado que deixa a fonte é considerada uma atenuação exponencial com o tempo.

$$C_w(0, t) = C_{w0} \times e^{(\beta_T \times t)} \quad (\text{equação 19})$$

em que:

- $C_w(0, t)$ = concentração do percolado que deixa a fonte no tempo t [mg/L];

- C_{w0} = concentração do percolado que deixa a fonte no tempo t_0 [mg/L];
- β_T = perda total na fonte [1/d];
- t = tempo [dias].

A concentração do percolado ao longo da camada de solo abaixo da fonte é dada por Van Genuchten e Alves (1982).

$$C_w(x, t) = C_{w0} \times e^{(\beta_T \times t)} \times B(x, t) \quad (\text{equação 20})$$

em que:

- $C_w(x, t)$ = concentração do composto na fase dissolvida na distância x [cm] abaixo da fonte no tempo [dias] [mg/L];
- β_T = perda total na fonte [1/d];

sendo:

$$B(x, t) = \frac{1}{2} \exp\left[\frac{(\bar{v} - w)x}{2D_x}\right] \operatorname{erfc}\left[\frac{Rx - wt}{2\sqrt{D_x Rt}}\right] + \frac{1}{2} \exp\left[\frac{(\bar{v} + w)x}{2D_x}\right] \operatorname{erfc}\left[\frac{Rx + wt}{2\sqrt{D_x Rt}}\right] \quad (\text{equação 21})$$

$$w = \bar{v} \sqrt{1 + \frac{4D_x}{\bar{v}^2} [\mu - R\beta]} \quad (\text{equação 22})$$

em que:

- R = fator de retardo [adimensional];
- V = velocidade de escoamento [m/s].
- D_x = coeficiente de dispersão na zona não saturada [cm²/d];
- β = perda total na fonte [1/d];
- μ = coeficiente de decaimento de primeira ordem para determinado composto [1/d];

O fluxo de massa dos contaminantes que chega ao lençol freático é calculado utilizando a concentração encontrada na equação 20.

$$Q(Lu, t) = q \times C(Lu, t) \times \left(\frac{L}{1000\text{cm}^2}\right) \quad (\text{equação 23})$$

em que:

- $Q(Lu,t)$ = fluxo de massa no nível d'água em função do tempo [$\text{g}/\text{cm}^2/\text{d}$];
- q = taxa de recarga [cm/d].
- $C(Lu/t)$ = concentração da fase dissolvida do contaminante no nível d'água e função do tempo. [mg/L];
- Lu = distância da fonte ao nível d'água [cm];

As perdas por lixiviação são puramente de ordem advectiva:

$$J_w = q \times C_{ws} \times \left(\frac{L}{1000\text{cm}^3} \times \frac{g}{1000\text{mg}} \right) \quad (\text{equação 24})$$

em que:

- J_w = taxa de decaimento de massa por área decorrente da percolação [$\text{g}/\text{cm}^2/\text{d}$];
- q = taxa de infiltração [cm/d]
- C_{ws} = concentração da fase dissolvida (dada pela lei de Raoult) [mg/L];

O fator de retardo da zona vadosa é estimado usando a seguinte equação:

$$R = 1 + \frac{\rho b \times F_{oc} \times K_{oc}}{\theta_w} \quad (\text{equação 25})$$

em que:

- R = fator de retardo [adimensional];
- ρb = densidade do solo [kg/L ou g/cm^3];
- F_{oc} = fração de carbono orgânico no solo seco [g/g]
- K_{oc} = coeficiente normalizado de partição de carbono orgânico [L/kg].
- θ_{w_v} = porosidade preenchida de água na zona vadosa [cm^3 água / cm^3 solo].

O coeficiente de dispersão é considerado uma função linear da velocidade de escoamento:

$$D = \alpha_{L \times V} \times \left(\frac{m}{100\text{cm}} \right) \quad (\text{equação 26})$$

em que:

- D = coeficiente de dispersão na zona não saturada [cm^2/d];
- α_L = dispersividade longitudinal [m];
- V = velocidade de escoamento [m/s].

$$\begin{cases} \ln \alpha_L = -4,933 + 3,811 \ln x_m & x_m < 2\text{m}; \\ \ln \alpha_L = -2,727 + 0,584 \ln x_m & x_m \geq 2\text{m}; \\ X_m = \text{distância da fonte ao local de observação [m].} \end{cases}$$

sendo:

$$V = \frac{q}{\theta_w} \quad (\text{equação 27})$$

em que:

- V = velocidade de escoamento [m/s].
- q = taxa de recarga [cm/d];
- θ_w = porosidade preenchida de água na zona vadosa [$\text{cm}^3\text{água}/\text{cm}^3\text{ solo}$].

3. METODOLOGIA

Para o estudo da influência de solos heterogêneos no transporte de hidrocarbonetos de petróleo na zona não saturada foi escolhido um posto combustível que pertence à lista de áreas impactadas da CETESB com concentrações de hidrocarbonetos no solo e realizadas simulações para os compostos detectados nas análises considerando o tipo de solo encontrado na caracterização hidrogeológica do local. Considerou-se como solos heterogêneos a diversidade de tipos de solo em um mesmo ponto de sondagem, considerando-se a presença de lentes, como também a heterogeneidade do solo na área de estudo, isto é, pontos de sondagens com diferentes tipos de solo, sem lentes.

A metodologia empregada neste trabalho consta da utilização do modelo SCBR para simulação do transporte de hidrocarbonetos na zona não saturada e análise de sensibilidade para avaliação dos resultados obtidos (Figura 8).



Figura 8 - Etapas da metodologia aplicada.

Para aplicação do modelo matemático SCBR, são necessárias as seguintes etapas para simulação dos dados na zona não saturada: entrada de dados no módulo estudo, caracterização da fonte de contaminação no módulo ambiente e análise de dados no *Módulo Resultados*.

3.1. Análise de Sensibilidade

A análise de sensibilidade pode ser definida como o estudo de como as variações dos resultados dos modelos matemáticos podem ser relacionadas às diferentes fontes de fatores que modificam o resultado (CARDOSO et al., 2004).

Com o emprego da análise de sensibilidade é possível verificar a adequação do modelo ao sistema modelado, obter os parâmetros que mais contribuem com o resultado obtido e também determinar as dependências entre as variáveis. Em resumo, a análise de sensibilidade avalia a contribuição total das diferentes variáveis de entrada na incerteza final do resultado.

Sendo assim, neste trabalho ela será realizada análise de sensibilidade para os seguintes parâmetros: água de constituição, Van

Genuchten e condutividade hidráulica, os quais interferem no resultado final da concentração no ar e no percolado conforme equações 15 e 16.

3.2. Área de Estudo

Com o intuito de analisar o transporte dos hidrocarbonetos no solo provenientes de vazamentos de tanques subterrâneos de combustíveis, objeto deste estudo, utilizou-se como fonte de dados a “*Relação das Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo – CETESB, 2009*”, que fornece uma listagem dos estabelecimentos comerciais e industriais cuja atividade tenha impactado o solo, água ou ar dessas áreas.

O posto escolhido foi o Auto Posto de Serviços Campos Junior Ltda. localizado na cidade de Piracicaba/SP (Figura 9). Com uma área total de aproximadamente 1.470 m² (22°43'41'' e 22°43'42'' de latitude sul, e meridianos 47°38'8'' e 47°38'55'' de longitude oeste), sua morfologia é inclinada e a área é classificada como zona urbana com ocupação comercial.



Figura 9 - Localização do Posto Campos Junior Ltda.

O empreendimento recebe, armazena e comercializa gasolina, álcool e diesel para abastecimento de veículos. O posto opera com sete tanques subterrâneos de armazenagem de combustíveis, cujas descrições encontram-se na Tabela 6. A Figura 10 apresenta a planta do empreendimento, com a localização das instalações e dos equipamentos.

Tabela 6 - Descrição dos tanques de armazenamento subterrâneo.

<i>Tanque</i>	<i>Capacidade (L)</i>	<i>Produto</i>	<i>Situação</i>	<i>Posição</i>	<i>Idade (aprox)</i>
1	15.000	Gasolina Comum	ativo	subterrâneo	-
2	15.000	Gasolina Aditivada	ativo	subterrâneo	-
3	15.000	Gasolina Comum	ativo	subterrâneo	-
4	15.000	Álcool Aditivado	ativo	subterrâneo	-
5	15.000	Gasolina Comum	ativo	subterrâneo	-
6	15.000	Diesel Aditivado	ativo	subterrâneo diagonal-down-right </td <td>-</td>	-
7	5.000	Óleo Queimado	ativo	subterrâneo	-

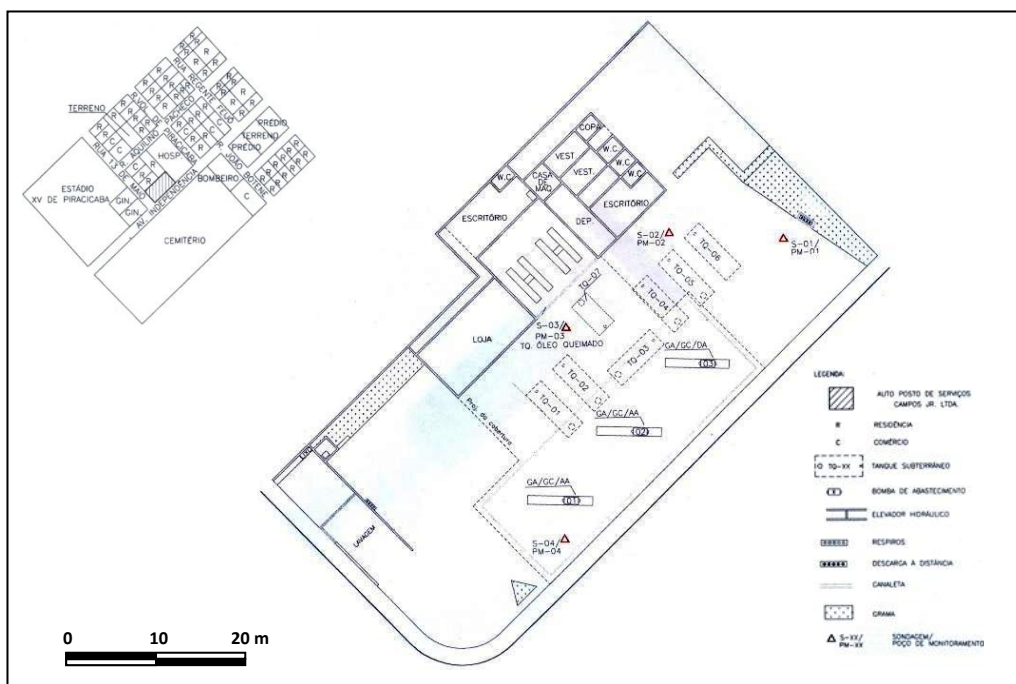


Figura 10 - Planta baixa e croqui (sem escala) das cercanias do posto.

Fonte: CETESB – Unidade Piracicaba.

3.2.1. Caracterização Geológica

A cidade de Piracicaba (SP) possui formação geológica da era Mesozóica, pertencente ao complexo intrusivo básico tubular, caracterizado por soleiras diabásicas, diques básicos em geral. As rochas intrusivas básicas aparecem sob a forma de soleiras e diques sendo predominantemente diabásicas. Ocorrem na área da Depressão Periférica, sendo observadas em grande parte dos municípios, mais intensamente em Paulínia, Sumaré, Hortolândia, tendo destaque as soleiras intercaladas nas unidades Irati e Tatuí, que ultrapassam 130 m de espessura na cidade de Piracicaba (AGÊNCIA DE ÁGUA PCJ, 2008).

3.2.2. Caracterização do Empreendimento

A fim de coletar amostras de solo e água subterrânea para análises químicas, a empresa HAZTEC Ambiental, responsável pelo parecer técnico no processo de licenciamento ambiental do empreendimento, realizou no ano de 2003 quatro sondagens (S-01,S-02,S-03 e S-04) de trato manual tipo concha. Para as amostras de solo foram analisadas leituras dos compostos orgânicos voláteis (COV), descrição do material quanto à textura, cor e granulação.

Os perfis descritivos das sondagens presentes no processo de licenciamento puderam classificar o solo como predominantemente argiloso, com grânulos de areia fina à média, e cor variando de castanho a amarelo. Nessas mesmas sondagens, foram instalados poços de monitoramento (PM-01, PM-02, PM-03 e PM-04). Os poços foram construídos com profundidades máximas de 8,0 m e o lençol freático foi atingido a uma profundidade média de 5,2m. A Figura 11 mostra os perfis descritivos das sondagens e perfis construtivos dos poços de monitoramento.

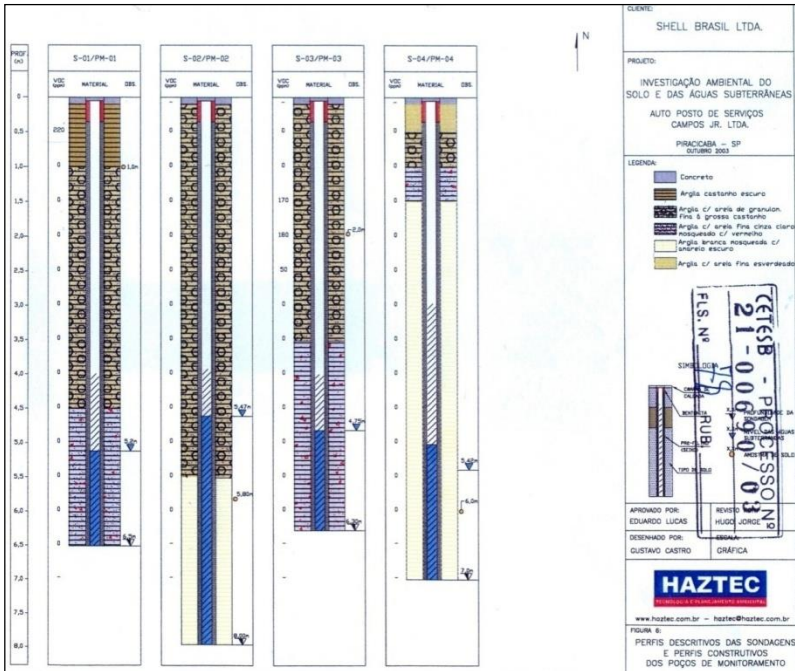


Figura 11 - Perfis descritivos das sondagens e perfis dos poços de monitoramento.

Fonte: CETESB – Unidade Piracicaba.

A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos nas análises qualitativas para identificação de contaminação na água subterrânea.

Tabela 7 – Análise qualitativa da água subterrânea.

<i>Poço de Monitoramento</i>	<i>Profundidade Final (m)</i>	<i>Profundidade do NA Estabilizado (m)</i>	<i>Indícios de Contaminação</i>
PM-01	6,0	4,90	não
PM-02	8,0	5,47	não
PM-03	6,0	4,75	não
PM-04	7,0	5,42	não

Fonte: CETESB – Unidade Piracicaba.

Para a caracterização hidrogeotécnica da área do posto, foi determinada condutividade hidráulica do terreno investigado. As leituras obtidas durante ensaio realizado no PM-01 foram tratadas apontando o valor de $3,72 \times 10^{-4}$ cm/s.

3.3. Cenários

Neste trabalho são apresentados três cenários: um real e dois hipotéticos. No cenário real foram utilizadas características do solo e contaminantes encontrados na área de estudo, isto é, solo e concentrações iguais às apresentadas na lista CETESB. Nos cenários hipotéticos, foi simulado um cenário com concentrações hipotéticas e características de solo reais e outro cenário com concentrações hipotéticas para um solo com parâmetros hidrogeológicos intermediários, utilizando como referência o banco de dados hidrogeológicos do SCBR versão 2.0.60. Em ambos os cenários hipotéticos foram empregados os valores de investigação como concentrações no solo para os BTEX. A formulação do primeiro cenário hipotético se justifica pela intenção de se analisar a volatilização e lixiviação dos compostos se o posto estivesse contaminado com BTEX com concentrações no solo acima dos valores de investigação preconizados pelo CONAMA nº420/09. Já o segundo cenário hipotético, para verificar os processos de transporte para outros tipos de solo matriz.

Para a escolha do tipo de lente usada em todos os cenários (real e hipotéticos) foi analisada a sondagem S-01, na qual se pode observar uma lente de argila (Figura 11). Para tanto a espessura considerada foi de 0,5 m.

Como um dos objetivos específicos é avaliar a interferência que as lentes têm sobre as concentrações de volatilização e lixiviação, foram escolhidos os tipos de lentes argila e cascalho para melhor compreensão da interferência destes nas concentrações. Utilizando o banco de dados hidrogeológicos do software, note-se que cascalho se enquadra nessa condição, conforme mostrado na Tabela 8.

Tabela 8 - Banco de dados hidrogeológicos SCBR 2.0.60.

<i>Nome</i>	<i>Porosidade Efetiva (-)</i>	<i>Condutividade (cm/s)</i>	<i>Porosidade Total (-)</i>	<i>Fração de Carbono Orgânico (%)</i>	<i>Densidade do Solo (kg/m³)</i>	<i>Van Genuchten (-)</i>	<i>Água de Constituição (-)</i>
Areia e Cascalho	0,25	2,00E-02	0,25	0,200	1.590,0	2,70	0,04
Areia Fina	0,15	1,00E-03	0,40	0,100	1.590,0	2,68	0,05
Areia Média	0,23	1,00E-01	0,30	0,120	1.590,0	2,68	0,05
Areia Siltosa	0,20	1,00E-03	0,25	0,800	1.700,0	1,50	0,12
Argila	0,10	1,00E-06	0,45	2,000	1.700,0	1,09	0,17
Argila Siltosa	0,15	3,00E-05	0,40	1,500	1.700,0	1,09	0,21
Cascalho	0,30	1,00E+00	0,28	0,065	1.775,0	2,70	0,03
Silte	0,15	1,00E-04	0,46	0,110	1.700,0	1,37	0,21

Fonte: SCBR versão 2.0.60.

3.3.1. Cenário Real (solo argilo siltoso)

Este cenário representa as características reais da área de estudo, considerando o tipo de solo e os compostos detectados nele (Figura 11 e Tabela 9).

Como mencionado anteriormente, o solo da área do posto foi caracterizado como sendo do tipo argiloso, com grânulos de areia fina à média, também podendo ser chamado de argilo arenoso. Para escolher o tipo de solo disponível no SCBR que mais se aproximava do real, foram consultados os principais órgãos que classificam os solos segundo critérios granulométricos. Abaixo segue as classificações adotadas pela ASTM (*American Society for Testing Materials*), A.A.S.H.T.O. (*American Association for State Highway and Transportation Officials*), ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) – NBR 6502/95 e M.I.T (*Massachusetts Institute of Technology*).

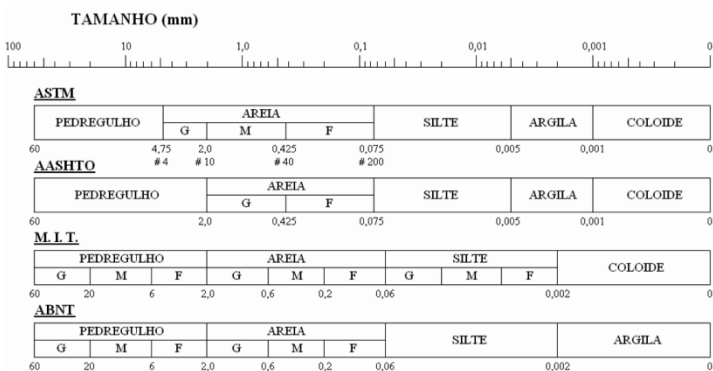


Figura 12 - Escalas granulométricas segundo ASTM, A.A.S.H.T.O, ABNT e M.I.T.

Adotando a escala granulométrica da ABNT/NBR 6502/95 como referência, um solo que poderia representar o existente no posto Campos Junior seria o silte. Porém, para não perder as propriedades dos argilominerais que se encontram em maior porcentagem do que os grânulos de areia foi adotado o do tipo **argilo siltoso**, no qual consta no banco de dados do software.

Através das análises químicas de BTEX e HPA nas amostragens de solo, as concentrações desses contaminantes estiveram presentes somente na amostra ASA-01, referente à sondagem S-01. Na época do licenciamento foram utilizados os valores de intervenção da CETESB (2001) e da Lista Holandesa (2000) para verificar se a área se configurava como contaminada. Como nenhuma concentração estava acima da legislação, ou seja, não se caracterizou como contaminada, uma das medidas impostas ao gerente do posto pelo órgão ambiental foi a substituição dos tanques que estavam com vazamento por tanques novos. A área só é considerada contaminada se o valor medido é superior ao valor de investigação.

Dessa maneira, o critério utilizado nesse caso para escolher os compostos a serem simulados foi o valor de prevenção da CONAMA nº420/09, isto é, quais os compostos que possuíam valores de concentrações superiores aos valores de prevenção. Esse critério foi escolhido porque esses valores representam concentrações limites no qual o solo é capaz de sustentar as suas funções e que acima destes pode ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea. De acordo com as análises químicas os HPAs antraceno, benzo (a) antraceno, benzo (a) pireno e naftaleno estariam acima dos valores de prevenção (Tabela 9).

Tabela 9 - Resultados analíticos das amostras de solo para os compostos detectados e seus valores de prevenção.

<i>Compostos</i>	<i>Concentração na área de estudo (mg/kg)</i>	<i>*VI (mg/kg)</i>	<i>**VP (mg/kg)</i>
Benzeno	nd	0,15	0,030
Tolueno	0,0153	75,00	0,140
Etilbenzeno	0,0085	95,00	6,200
Xilenos	0,0130	70,00	0,130
Naftaleno	0,7400	90,00	0,120
Fenantreno	0,1929	95,00	3,300
Antraceno	0,3299	-	0,039
Fluoranteno	0,0839	-	-
Benzo(a)antraceno	0,0840	65,00	0,025
Criseno	0,2980	-	8,100
Benzo(k)flouranteno	0,0591	-	0,380
Benzo(a)pireno	0,0869	3,5	0,052
Indeno(1,2,3-cd)pireno	nd	130,00	0,031
Benzo(g,h,i)perileno	nd	-	0,570

Nota: *valores de investigação (CONAMA nº420/09); **valores de prevenção (CONAMA nº420/09); nd – não detectado.

Fonte: CETESB – Unidade Piracicaba.

Dentre os compostos que estão acima dos valores de prevenção, foram selecionados para simulação o **naftaleno**, que pelas suas propriedades físico-químicas é hidrocarboneto policíclico aromáticos mais solúvel em água e possui maior constante de Henry, e o antraceno para representar os policíclicos menos solúveis e menos voláteis. As simulações para o cenário real estão resumidas na Tabela 10.

Tabela 10 - Características do cenário real.

<i>Cenários</i>	<i>Tipo de Solo</i>	<i>Tipo de Lente</i>	<i>Compostos</i>	
			<i>Antraceno (mg/kg)</i>	<i>Naftaleno (mg/kg)</i>
R-SL	Argilo Siltoso	SEM LENTE	0,33	0,74
R-A	Argilo Siltoso	Argila	0,33	0,74
R-C	Argilo Siltoso	Cascalho	0,33	0,74

3.3.2. Cenários Hipotéticos

Os dois cenários hipotéticos (H1 e H2) consideraram como contaminantes os monoaromáticos BTEX. Como concentrações no solo foram utilizadas os seus valores de investigação conforme CONAMA nº420/09. Para o cenário H1 foi utilizada a hidrogeologia do solo real do posto (argilo siltoso) e para o cenário H2, um solo com parâmetros hidrogeológicos intermediários (areia siltoso) utilizando como base o banco de dados do SCBR.

4.3.2.1 Cenário Hipotético 1 (H1 – solo argilo siltoso)

Considerando-se as características do solo da área em estudo, foi formulada a hipótese que na área de estudo as concentrações dos contaminantes estavam acima dos valores de investigação (Tabela 11), ou seja, configurada uma área como contaminada. Os compostos aqui adotados foram os hidrocarbonetos do grupo BTEX por serem os mais tóxicos e de maior mobilidade no meio ambiente, podendo ser rapidamente transportados através do solo e da água subterrânea devido a sua volatilidade e solubilidade, respectivamente. Não foram utilizados os valores de para área residencial (concentrações menores que para área industrial) que é caso do posto Campos Junior porque o objetivo aqui é analisar como o contaminante se comporta no solo, necessitando assim de concentrações elevadas. A Tabela 12 apresenta um resumo das características do cenário H1.

Tabela 11 - Valores de investigação para o BTEX.

<i>Compostos</i>	<i>*VI (mg/kg)</i>
Benzeno	0,15
Tolueno	75,0
Etilbenzeno	95,0
Xilenos	70,0

Nota:* valores de investigação dos BTEX para solos industriais (CONAMA n°420/09).

Fonte: CONAMA n°402/09

Tabela 12 - Características do cenário hipotético 1 (H1 – solo argilo siltoso).

<i>Cenários</i>	<i>Tipo de Solo</i>	<i>Tipo de Lente</i>	<i>Compostos</i>			
			<i>Benzeno (mg/kg)</i>	<i>Tolueno (mg/kg)</i>	<i>Etilbenzeno (mg/kg)</i>	<i>Xilenos (mg/kg)</i>
H1-SL	Argilo Siltoso	SEM LENTE	0,15	75,0	95,0	70,0
H1-A	Argilo Siltoso	Argila	0,15	75,0	95,0	70,0
H1-C	Argilo Siltoso	Cascalho	0,15	75,0	95,0	70,0

4.3.2.2. *Cenário Hipotético 2 (H2 – solo areia siltoso)*

Neste cenário procurou-se analisar o transporte de BTEX em solos de granulometria intermediária. Foi adotado o solo do tipo **areia siltoso** (maior percentagem de areia e menor de silte) do banco de dados do SCBR que, na escala granulométrica da ABNT estaria na condição desejada. Aqui também foram utilizadas concentrações dos BTEX acima dos valores de intervenção para área industrial (Tabela 13).

Tabela 13 - Características do cenário hipotético 2 (H2 – solo areia siltoso).

<i>Cenários</i>	<i>Tipo de Solo</i>	<i>Tipo de Lente</i>	<i>Compostos</i>			
			<i>Benzeno (mg/kg)</i>	<i>Tolueno (mg/kg)</i>	<i>Etilbenzeno (mg/kg)</i>	<i>Xilenos (mg/kg)</i>
H2-SL	Areia Siltoso	SEM LENTE	0,15	75,0	95,0	70,0
H2-A	Areia Siltoso	Argila	0,15	75,0	95,0	70,0
H2-C	Areia Siltoso	Cascalho	0,15	75,0	95,0	70,0

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Considerando a metodologia exposta no capítulo anterior, seguem-se as etapas para utilização do modelo.

4.1. Simulação do transporte de contaminantes na zona não saturada: SCBR

No caso da simulação do transporte de contaminantes na zona vadosa o usuário deve fornecer informações como: limites da região de interesse, tempo de simulação, hidrogeologia local, características da fonte de contaminação (dimensões, profundidade e espessura), compostos presentes no solo e suas concentrações e velocidade do vento na área. Todas as informações disponíveis no processo de licenciamento foram utilizadas nas simulações. Para os dados de entrada indisponíveis, foram utilizados os valores contidos no software (*default*). A seguir serão mostrados os dados de entrada utilizados na simulação.

4.1.1. Módulo Estudo

Neste módulo foram configurados os itens *Georreferenciamento* e *Tempo de Simulação*. Pela falta das informações georreferenciais dos poços de monitoramento, foi utilizado um mapa do posto na escala 1:2,5m para determinação das distâncias (X e Y) entre dois pontos quaisquer. Para o ponto de referência 1 foi assumido coordenadas X e Y iguais a zero (0,0) e o ponto de referências 2 foram determinadas as coordenadas (52,5 ; 28,75), como pode ser visto na Figura 13.

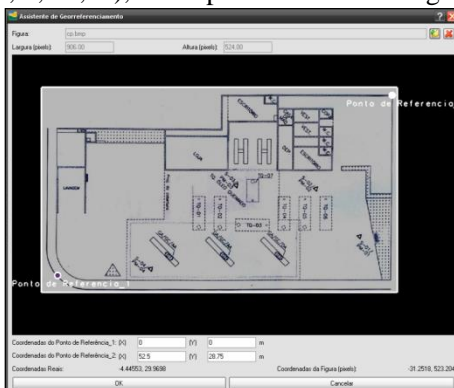


Figura 13 - Georreferenciamento no SCBR do Posto Campos Junior.

O tempo de simulação de 30 anos (360 meses) com saída de intervalo em meses foram utilizados do *default* do programa (Tabela 14).

Tabela 14 - Dados de entrada no módulo estudo.

Módulo Estudo	
<i>Entrada de Dado</i>	<i>Valor</i>
Georreferenciamento	
Ponto de Referência 1 X (m)	0
Ponto de Referência 1 Y (m)	0
Ponto de Referência 2 X (m)	52,5
Ponto de Referência 2 Y (m)	28,75
Tempo de Simulação (anos)	30

4.1.2. Módulo Ambiente

No módulo ambiente, o usuário insere as propriedades gerais do aquífero e dados da fonte de contaminação. Abaixo, são especificados os dados de entrada destes módulos.

- **Propriedades Gerais do Aquífero**

As informações adicionadas neste item foram *Condutividade Hidráulica* e *Recarga do Aquífero*. O valor da condutividade do solo utilizado para os cenários real e hipotético foi de $3,72 \times 10^{-4}$ cm/s, determinada pela Haztec. A recarga do aquífero foi estimada utilizando o gráfico de Foster et al (1999) adaptado por Nobre (2006), que representa uma estimativa da recarga em áreas urbanas com e sem esgotamento sanitário, bem como zona rural ou ambiente natural através da precipitação total anual (Figura 14). Segundo a base de dados do posto agrometeorológico do Laboratório de Ciências Exatas da ESALQ (LCE-USP) no ano de 2009 a precipitação total na cidade de Piracicaba foi de 1.273,3 mm. Considerando a linha referente às cidades com esgotamento sanitário, já que 98% da população piracicabana são atendidas pelo serviço de esgotamento sanitário (SNIS, 2006), para precipitação de 1.273 mm/ano obtém-se uma recarga de aproximadamente 190,0 mm/ano.

No item *Dispersividade*, o valor utilizado para a dispersividade longitudinal foi de 0,1 m (*default*).

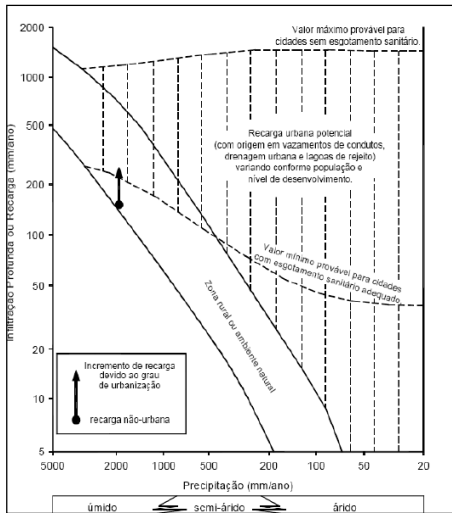


Figura 14 - Recarga em aquíferos freáticos.

Fontes: FOSTER et al. (1999) adaptado por NOBRE (2006).

Após a caracterização do aquífero, o usuário passa a configurar a fonte de contaminação.

- **Fonte de Contaminação**

Neste estudo está sendo considerado como fonte de contaminação um tanque de combustível subterrâneo presente na área. Essa escolha foi tomada em razão da pequena área de contribuição das concentrações detectadas no solo e para se obter concentrações representativas a fim de analisar os processos e interferências no transporte dos contaminantes. Foi escolhido o tanque de gasolina 5 e suas dimensões para representar a fonte de BTEX e de HPAs (Figura 15). Como o escopo deste trabalho é a simulação 1D do transporte na zona vadosa, não houve a preocupação em se determinar o fluxo da água subterrânea para saber se este tanque poderia contribuir com as concentrações encontradas na sondagem S-01. O tanque desenhado possui dimensões próximas das dimensões reais (3,5x7,0m).

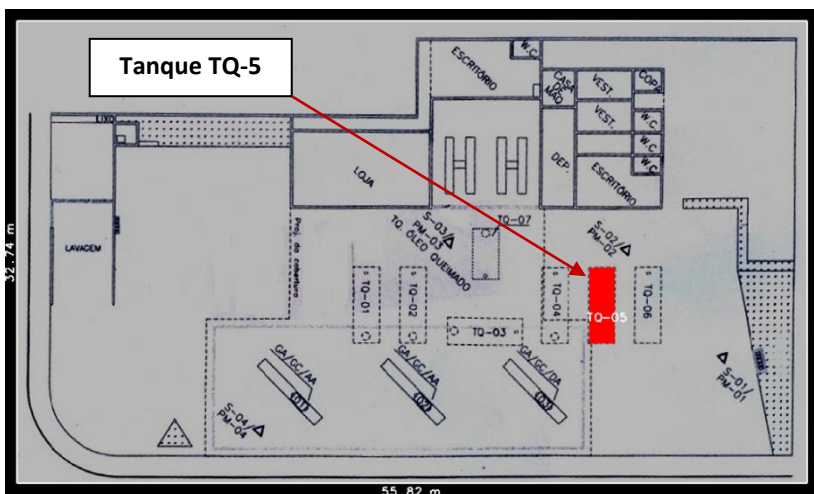


Figura 15 - Localização do tanque de gasolina escolhido (TQ-5).

As primeiras informações fornecidas ao programa após o posicionamento da fonte na área de estudo são o produto derramado e a localização da fonte de contaminação na zona não saturada. A profundidade da zona não saturada inserida foi de 5,2 m, referente ao nível médio do lençol freático como dito no item 4.2.2. A profundidade da fonte (tanque) de 1,5 m referente ao recobrimento do aterro dos tanques. Para a espessura da fonte o valor de 1,9 m, equivalente a altura do tanque de capacidade de 15.000L.

Para as concentrações dos compostos na fonte foram inseridas aquelas abordadas nos itens 4.3.1 e 4.3.2 (Tabela 15).

Tabela 15 - Concentrações usadas para a simulação.

<i>Cenário</i>	<i>Composto</i>	<i>Concentração (mg/kg)</i>
Cenário Real	Antraceno	0,33
	Naftaleno	0,74
Cenário Hipotéticos 1 e 2	Benzeno	0,15
	Tolueno	75,0
	Etilbenzeno	95,0
	Xilenos	70,0

Na caracterização hidrogeológica do solo local para os valores das propriedades dos solos argilo siltoso, areia siltosa e das lentes argila e cascalho foram adotados os disponíveis no banco de dados do SCBR (Tabela 166), com exceção da condutividade hidráulica ($3,72 \times 10^{-4}$ cm/s) nos solos matriz.

Tabela 16 - Banco de dados hidrogeológicos do SCBR referente aos tipos considerados no trabalho.

<i>Nome</i>	<i>Porosidade Efetiva (-)</i>	<i>Condutividade Hidráulica (cm/s)</i>	<i>Porosidade Total (-)</i>	<i>Fração de Carbono Orgânico (%)</i>	<i>Densidade do Solo (kg/m³)</i>	<i>Van Genuchten (-)</i>	<i>Água de Constituição (-)</i>
Areia Siltosa	0,20	1,00E-03	0,25	0,800	1.700,0	1,50	0,12
Argila	0,10	1,00E-06	0,45	2,000	1.700,0	1,09	0,17
Argila Siltosa	0,15	3,00E-05	0,40	1,500	1.700,0	1,09	0,21
Cascalho	0,30	1,00E+00	0,28	0,065	1.775,0	2,70	0,03

Para o cálculo das concentrações no ar são necessárias informações do ambiente acima do solo como velocidade do vento e a altura da caixa (Tabela 17). A velocidade do vento adotada foi a média encontrada no ano de 2009 (LCE-USP) de 1,0 m/s. A altura da caixa utilizada foi de 2,0 m.

E por fim, para espessura da lente tomou-se cuidado para não adotar uma espessura muito grande já que a profundidade da fonte é de 1,5 m, considerando o conceito de lente. Assim, foi utilizado para as simulações o valor de 0,5m. Cabe ressaltar que não foram consideradas fatores de biodegradação para os compostos.

Tabela 17 - Dados de entrada no módulo ambiente.

Módulo Ambiente		
<i>Entrada de Dado</i>	<i>Valor</i>	<i>Fonte</i>
Propriedade Gerais do Aquífero		
Porosidade efetiva (-)	0,20	<i>default</i>
Condutividade Hidráulica (cm/s)	0,000372	CETESB
Recarga (mm/ano)	190,00	FOSTER
Fontes de Contaminação		
Altura da Zona Não Saturada (m)	5,2	CETESB
Profundidade da Fonte (m)	1,5	CETESB
Espessura da Fonte (m)	1,9	CETESB
Peso Molar (TPH)	do composto	
Espessura da Mistura (m)	1,0	<i>default</i>
Concentração		
Concentração do Componente (mg/kg)	Ver Tabela 15	
Solo		
Hidrogeologia do Solo	Ver Tabela 16	
Ar		
Hidrogeologia da Lente	Ver Tabela 16	
Velocidade do Vento (m/s)	1,0	LCE-USP
Altura da Caixa (m)	2,0	adotado

4.1.3. Simulações das concentrações no ar

5.1.3.1 Cenário Real

A Tabela 18 apresenta os resultados das concentrações no ar para o cenário real, no primeiro tempo de simulação, considerando a presença de diferentes tipos de lente (argila e cascalho) e sem lente. Percebe-se que a maior concentração para os compostos naftaleno e antraceno ocorreu para o cenário com a presença da lente de cascalho (R-C), seguida pelas concentrações no cenário com lente de argila (R-A) e por último no cenário sem lente (R-SL).

Tabela 18 - Resultados das concentrações no ar para o cenário real (antraceno e naftaleno).

	Subcenários	Concentração no Ar ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
		Antraceno	Naftaleno
Cenário Real	R-SL	4,34E-06 (3°)	3,33E-03 (3°)
	R-A	4,97E-06 (2°)	3,37E-03 (2°)
	R-C	5,90E-06 (1°)	4,96E-03 (1°)

Nota: 1°, 2° 3 ° - classificação da concentração do composto variando o cenário (do maior para o menor).

Essa tendência nas concentrações de cada composto pode ser relacionada com os coeficientes de difusão efetiva das lentes ($Deff_{lente}$), já que as outras variáveis (físico-químicas e hidrogeológicas) utilizadas para o cálculo da concentração no ar são fixas. Estes por sua vez, interferiram nos coeficientes de difusão efetiva total. As taxas em que o antraceno e o naftaleno foram transportados por volatilização foram maiores na presença da lente de cascalho com 81,81 cm^2/s e 12,13 cm^2/s respectivamente.

Os valores do $Deff_{lente}$ foram influenciados pelas porosidades preenchidas pela água (θ_w) e pelo ar (θ_a) na zona vadosa. Pela Tabela 19 e Tabela 20, verifica-se que quanto menor é a porosidade preenchida de água, maior a porosidade preenchida de ar. Essa condição favorece a volatilização dos compostos tanto em nível de transporte quanto à nível de concentração. A menor quantidade de moléculas de água no meio poroso cria maiores caminhos preferências para os vapores.

Tabela 19 - Coeficientes efetivos da lente e total, e porosidades preenchidas pela água e pelo ar - Cenário Real (Antraceno).

	Subcenários	$Deff_{lente}$ (cm^2/s)	$Deff_{total}$ (cm^2/s)	θ_w (-)	θ_a (-)
Cenário Real (Antraceno)	R-SL	60,05	60,05	0,360	0,004
	R-A	97,45	68,87	0,440	0,010
	R-C	296,92	81,81	0,042	0,240

Tabela 20 - Coeficientes efetivos da lente e total, e porosidades preenchidas pela água e pelo ar - Cenário Real (Naftaleno).

	Subcenários	$Deff_{lente}(cm^2/s)$	$Deff_{total}(cm^2/s)$	$\theta_w (-)$	$\theta_a (-)$
Cenário Real (Naftaleno)	R-SL	8,15	8,15	0,36	0,004
	R-A	11,9	9,11	0,44	0,010
	R-C	540,5	12,13	0,042	0,240

5.1.3.2. Cenários Hipotéticos

Nestes cenários foram utilizados como contaminantes no solo os BTEX com concentrações referentes aos seus valores de investigação (benzeno = 0,15mg/kg; tolueno = 75mg/kg; etilbenzeno = 95mg/kg e xilenos = 70mg/kg). No cenário H1 foi simulado contaminação no solo argilo siltoso e no solo H2, areia siltoso.

Para os cenários H1 (solo argilo siltoso) e H2 (solo areia siltoso) (Tabela 21 e Tabela 22) as maiores concentrações dos BTEX foram observadas no cenário com lente de cascalho para ambos os solo (H1- solo argilo siltoso e H2 – solo areia siltoso), e as menores estiveram presentes no cenário com lente de argila para ambos os solos (H1- solo argilo siltoso e H2 – solo areia siltoso). Porém, as concentrações em H2-C (solo areia siltoso com lente de cascalho) são aproximadamente 10 vezes maiores que às concentrações em H2-A (solo areia siltoso com lente de argila), fato este não observado no cenário H1. Uma explicação para isso é que a condutividade do solo areia siltoso (cenário H2) é maior que no solo argilo siltoso (cenário H1), o que favorece o fluxo dos vapores.

Tabela 21 - Resultados das concentrações no ar para o cenário hipotético 1 - solo argilo siltoso (BTEX).

Subcenários	Concentração no Ar ($\mu g/m^3$)			
	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos
H1-SL	3,91E-05 (2°)	5,20E-03 (2°)	1,82E-03 (2°)	3,48E-02 (2°)
H1-A	3,20E-05 (3°)	3,88E-03 (3°)	1,29E-03 (3°)	2,84E-02 (3°)
H1-C	5,85E-05 (1°)	7,79E-03 (1°)	2,72E-03 (1°)	5,21E-02 (1°)

Nota: 1°, 2° 3 ° - classificação da concentração do composto variando o cenário (do maior para o menor).

Tabela 22 - Resultados das concentrações no ar para o cenário hipotético 2 – solo areia siltoso (BTEX).

	Subcenários	Concentração no Ar ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
		Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos
Cenário Hipotético 2 (H2)	H2-SL	4,04E-04 (2°)	5,93E-02 (2°)	2,14E-02 (2°)	3,62E-01 (2°)
	H2-A	6,32E-05 (3°)	7,10E-03 (3°)	2,29E-03 (3°)	5,59E-02 (3°)
	H2-C	5,98E-04 (1°)	8,78E-02 (1°)	3,18E-02 (1°)	5,36E-01 (1°)

Nota: 1°, 2° 3 ° - classificação da concentração do composto variando o cenário (do maior para o menor).

Como pode ser observado na Tabela 23, Tabela 24, Tabela 25 e Tabela 26, a ordem dos coeficientes de difusão efetiva da lente e total dos BTEX nos dois cenários hipotéticos seguiu a mesma ordem crescente de suas concentrações (Tabela 21 e Tabela 22). A porosidade preenchida pelo ar novamente se apresentou diretamente proporcional à concentração, e inversamente proporcional à água preenchida pela água.

Tabela 23 - Coeficiente efetivo da lente, e porosidades preenchidas pela água e pelo ar - Cenário Hipotético 1 – solo argilo siltoso (BTEX).

	Subcenários	$D_{eff\text{lente}}(\text{cm}^2/\text{s})$				$\theta_w (-)$	$\theta_a (-)$
		Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos		
Cenário Hipotético 1 (H1)	H1	2,05	1,84	1,53	1,65	0,360	0,040
	H1-A	1,24	0,91	0,69	0,99	0,440	0,010
	H1-C	806,2	797,1	687,1	654,1	0,042	0,24

Tabela 24 - Coeficiente efetivo total, e porosidades preenchidas pela água e pelo ar - Cenário Hipotético 1 – solo argilo siltoso (BTEX).

	Subcenários	$D_{eff\text{total}}(\text{cm}^2/\text{s})$				$\theta_w (-)$	$\theta_a (-)$
		Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos		
Cenário Hipotético 1 (H1)	H1	2,05	1,84	1,53	1,65	0,360	0,040
	H1-A	1,68	1,37	1,09	1,35	0,440	0,010
	H1-C	3,07	2,75	2,29	2,48	0,042	0,24

Tabela 25 - Coeficiente efetivo da lente, e porosidades preenchidas pela água e pelo ar - Cenário Hipotético 2 – solo areia siltoso (BTEX).

	Subcenários	$Deff_{lente}(cm^2/s)$				$\theta_w (-)$	$\theta_a (-)$
		<i>Benzeno</i>	<i>Tolueno</i>	<i>Etilbenzeno</i>	<i>Xilenos</i>		
Cenário Hipotético 2 (H2)	H2	21,22	20,93	18,03	17,22	0,180	0,070
	H2-A	1,24	0,91	0,69	0,98	0,440	0,010
	H2-C	806,2	797,1	687,1	654,1	0,042	0,240

Tabela 26- Coeficiente efetivo total, e porosidades preenchidas pela água e pelo ar - Cenário Hipotético 2 – solo areia siltoso (BTEX).

	Subcenários	$Deff_{total}(cm^2/s)$				$\theta_w (-)$	$\theta_a (-)$
		<i>Benzeno</i>	<i>Tolueno</i>	<i>Etilbenzeno</i>	<i>Xilenos</i>		
Cenário Hipotético 2 (H2)	H2	21,22	20,93	18,03	17,22	0,180	0,070
	H2-A	3,32	2,51	1,93	2,65	0,440	0,010
	H2-C	31,4	31,0	26,7	25,5	0,042	0,240

Sob a perspectiva das concentrações entre os compostos, para o cenário real o naftaleno apresentou em todos os subcenários, concentrações acima do antraceno. Isso era o esperado já que sua constante de Henry (0,018) é maior que a do antraceno (0,00227).

Para os cenários hipotético 1 e 2, a influência da lente pôde ser constatada pela relação entre a concentração do composto no ar e seu coeficiente de difusão. Este por sua vez é diretamente proporcional à porosidade preenchida pelo ar e inversamente proporcional à porosidade preenchida pela água. Quanto à diferença entre os compostos, verificou-se que a ordem decrescente das concentrações foi: xilenos, tolueno, etilbenzeno e benzeno (Tabela 21 e Tabela 22). A menor concentração do benzeno se justifica por dois motivos. O primeiro se refere à sua solubilidade (Tabela 3), ele é o composto com maior solubilidade em água (1.790 mg/L) e a influência da solubilidade é relevante conforme as equações citadas no 3.4.2.1 (equação 9 e 10). O segundo é a baixa concentração em que se encontra no solo. Os xilenos com solubilidade em água menor entre os BTEX tiveram maior concentração em todos os cenários. Comparando as concentrações do tolueno e etilbenzeno, uma possível explicação para que as concentrações do tolueno fossem maiores é que a concentração de equilíbrio na fase aquosa desse composto é maior que a concentração de equilíbrio do etilbenzeno (equação 10).

4.1.4. Análise de Sensibilidade

A análise de sensibilidade do modelo SCBR foi realizada para determinar a influência dos parâmetros hidrogeológicos da lente sobre os resultados referentes à volatilização. Os parâmetros de entrada de dados analisados no modelo analisados foram água de constituição, o parâmetro de Van Genuchten, a condutividade hidráulica e a porosidade total. Para a realização desse procedimento foram utilizados os seguintes cenários: real para o naftaleno, hipotético 1 (H1 – solo argilo siltoso) para o tolueno e hipotético 2 (H2 – solo areia siltoso) também para o tolueno.

No item 5.1.3 foi observado que as porosidades preenchidas pela água e pelo ar nas lentes influenciariam cada um de sua maneira nas concentrações dos compostos. A fim de saber qual parâmetro utilizado na composição dessas porosidades (θ_w e θ_a) contribui mais nas concentrações dos cenários, foram avaliados aqueles parâmetros que o usuário tem acesso para alterar no SCBR e que estão relacionados com as porosidades acima. Além disso, foi necessário escolher compostos entre os monoaromáticos e os policíclicos para se proceder às simulações.

A porosidade preenchida pelo ar na zona vadosa é determinada subtraindo a porosidade preenchida de água da porosidade total. O mesmo vale para as lentes com suas respectivas porosidades. Dessa maneira, analisaram-se os parâmetros necessários para determinação do θ_w . Como mostrado nas equações 14, 15, 16 e 17. A porosidade preenchida pela água (θ_w) depende da porosidade total, permeabilidade relativa, água de constituição, coeficiente de distribuição dos poros, Van Genuchten e da condutividade hidráulica. Dentre estes, o usuário consegue alterar os valores da água de constituição, parâmetro de Van Genuchten, condutividade hidráulica e porosidade total. Assim, serão realizadas análises de sensibilidade para estes parâmetros.

Quanto aos compostos escolhidos para a análise de sensibilidade, dentre os HPAs optou-se pelo naftaleno (NAF), por ser mais volátil do que o antraceno, e dentre os BTEX o tolueno, por possuir fração molar mais elevada que a do benzeno e ser o segundo mais solúvel, após o benzeno. Os cenários escolhidos para variação dos parâmetros foram: real para o composto naftaleno (NAF), hipotético 1 (H1 – solo argilo siltoso) para o composto tolueno e hipotético 2 (H2 – solo areia siltoso) também para o tolueno. Será chamado de tolueno 1 (T1) o composto referente ao cenário H1 e tolueno 2 (T2) referente ao cenário H2.

4.1.4.1. Água de Constituição (θ_r)

Na primeira análise realizada (Figura 16), a variação negativa no incremento da água de constituição (θ_r) diminuiu a concentração para os três compostos (NAF - naftaleno, T1 – tolueno 1 e T2 – tolueno 2). A proporcionalidade existente entre o incremento da água de constituição e o incremento na concentração no ar é pelo fato que diminuindo a água de constituição (θ_r), a porosidade preenchida de água aumenta (θ_w), parâmetro este que diminui a volatilização. O maior e menor incremento (0,38% e -1,15%) esteve presente no T2 pelo fato do solo matriz possuir dentre outras características maiores condutividades (K_{su}) e porosidade preenchida pelo ar (θ_a) em relação ao solo argilo siltoso. Os resultados do incremento na água de constituição para os três compostos podem ser observados na Tabela 27, Tabela 28 e Tabela 29.

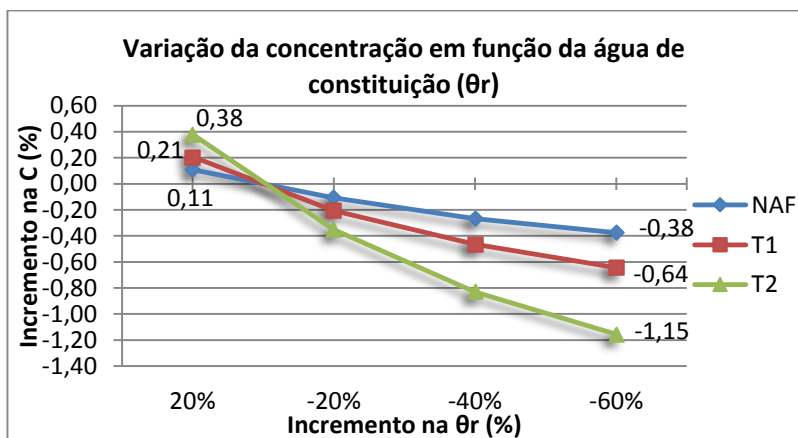


Figura 16 - Análise de sensibilidade 1: incremento na água de constituição.

Tabela 27 - Resultados da análise de sensibilidade 1 para o naftaleno.

Concentração Inicial ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	θ_r Inicial	Varição na θ_r	Incremento na θ_r (%)	Concentração Final ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Incremento na C (%)
3,72E-03	0,17	0,20	20%	3,73E-03	0,11
		0,14	-20%	3,72E-03	-0,11
		0,10	-40%	3,71E-03	-0,27
		0,07	-60%	3,71E-03	-0,38

Tabela 28 - Resultados da análise de sensibilidade 1 para o tolueno 1 (T1).

<i>Concentração Inicial ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)</i>	<i>θ_r Inicial</i>	<i>Variação na θ_r</i>	<i>Incremento na θ_r (%)</i>	<i>Concentração Final ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)</i>	<i>Incremento na C (%)</i>
3,88E-03	0,17	0,20	20%	3,89E-03	0,21
		0,14	-20%	3,87E-03	-0,21
		0,10	-40%	3,86E-03	-0,46
		0,07	-60%	3,86E-03	-0,64

Tabela 29 - Resultados da análise de sensibilidade 1 para o tolueno 2 (T2).

<i>Concentração Inicial ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)</i>	<i>θ_r Inicial</i>	<i>Variação na θ_r</i>	<i>Incremento na θ_r (%)</i>	<i>Concentração Final ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)</i>	<i>Incremento na C (%)</i>
7,10E-3	0,17	0,20	20%	7,13E-03	0,38
		0,14	-20%	7,08E-03	-0,35
		0,10	-40%	7,05E-03	-0,83
		0,07	-60%	7,02E-03	-1,15

4.1.4.2. *Parâmetro de Van Genuchten (n)*

Na análise do incremento do parâmetro de Van Genuchten (n) (Figura 17), constatou-se uma tendência de diminuição no incremento da concentração somente para o composto naftaleno (NAF). Esse resultado era esperado porque aumentado o parâmetro de Van Genuchten (n), a porosidade preenchida pela água (θ_w) aumenta (equação 15) e conseqüentemente, a concentração diminui. Entretanto, o mesmo não pôde ser observado para os compostos tolueno 1 (T1 – solo argilo siltoso) e tolueno 2 (T2 – solo areia siltoso). A explicação disso pode ser pelo fato de que a constante da Lei de Henry do tolueno é 10 vezes maior que a do naftaleno, diminuindo o fator (D_w/K_h) do coeficiente de difusão da lente, fator esse proporcional à porosidade preenchida pela água (θ_w). Novamente o menor e maior incremento na concentração (-3,1% e 7,5%) foi do tolueno 2 (T2 – solo areia siltoso) pelas mesmas razões citadas na análise anterior. Os resultados do incremento no parâmetro de Van Genuchten para os três compostos podem ser observados na Tabela 30, Tabela 31 e Tabela 32.

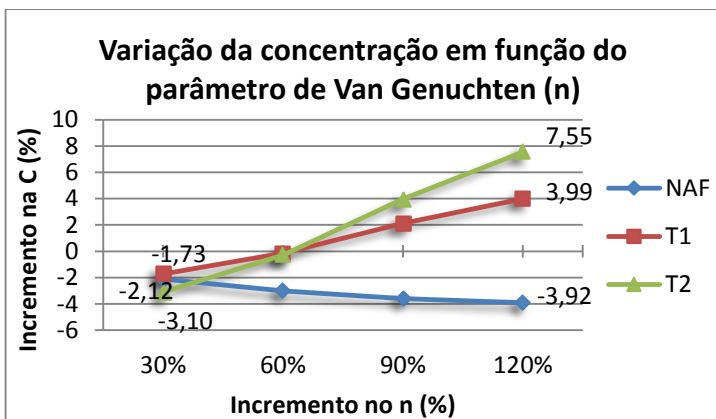


Figura 17 - Análise de sensibilidade 2: incremento no parâmetro de Van Genuchten.

Tabela 30 - Resultados da análise de sensibilidade 2 para o naftaleno.

Concentração Inicial ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	n Inicial	Varição no n	Incremento no n (%)	Concentração Final ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Incremento na C (%)
3,72E-3	1,09	1,42	30%	3,65E-03	-2,12
		1,74	60%	3,61E-03	-3,01
		2,10	90%	3,59E-03	-3,60
		2,40	120%	3,58E-03	-3,92

Tabela 31 - Resultados da análise de sensibilidade 2 para o tolueno 1 (T1).

Concentração Inicial ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	θr Inicial	Varição na θr	Incremento na θr (%)	Concentração Final ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Incremento na C (%)
3,88E-3	1,09	1,42	30%	3,81E-03	-1,73
		1,74	60%	3,88E-03	-0,15
		2,10	90%	3,96E-03	2,11
		2,40	120%	4,04E-03	3,99

Tabela 32 - Resultados da análise de sensibilidade 2 para o tolueno2 (T2).

<i>Concentração Inicial ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)</i>	<i>θ_r Inicial</i>	<i>Variação na θ_r</i>	<i>Incremento na θ_r (%)</i>	<i>Concentração Final ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)</i>	<i>Incremento na C (%)</i>
		1,42	30%	6,88E-03	-3,10
7,10E-3	1,09	1,74	60%	7,08E-03	-0,28
		2,10	90%	7,39E-03	3,96
		2,40	120%	7,64E-03	7,55

4.1.4.3. *Condutividade Hidráulica (Ksu)*

Para a análise do incremento da condutividade hidráulica, verificam-se incrementos significativos deste parâmetro nas concentrações no tolueno 1 (T1 – solo argilo siltoso) e tolueno 2 (T2 – solo areia siltoso) (Figura 18). Dentre os dois cenários para o tolueno (T1 e T2) o maior incremento foi nas condições com solo areais siltoso (741%). Nota-se que a partir de $1 \times 10^{-3} \text{cm/s}$ para o tolueno 1 (T1 – solo argilo siltoso), o incremento cresce timidamente, enquanto que para o tolueno 2 (T2 – solo areia siltoso) a curva fica próxima de ser linear. Para o naftaleno, a pequena variação se justifica pela baixa solubilidade que este tem em água. Mesmo aumentando 10.000 vezes a condutividade hidráulica (Ksu), o incremento foi de aproximadamente 15% (-4,38% à 10,82). Os resultados do incremento na condutividade hidráulica para os três compostos podem ser observados na Tabela 33, Tabela 34 e Tabela 35.

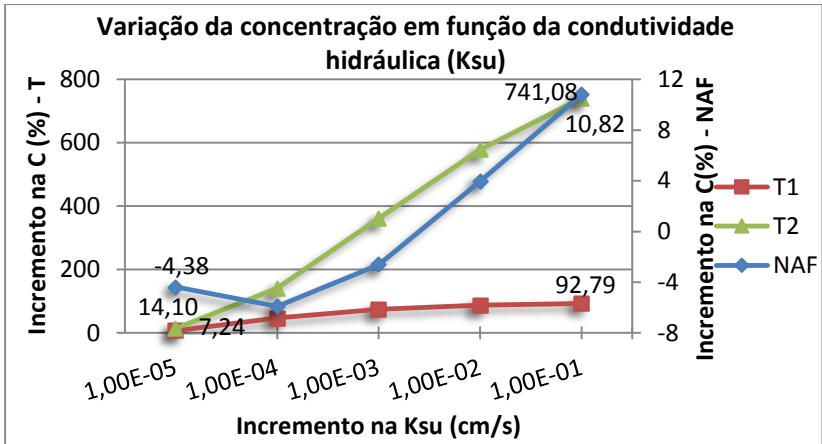


Figura 18 - Análise de sensibilidade 3: incremento n na condutividade hidráulica.

Tabela 33 - Resultados da análise de sensibilidade 3 para o naftaleno

Concentração Inicial ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Ksu Inicial	Variação na Ksu	Concentração Final ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Incremento na C (%)
3,72E-3	1,00E-06	1,00E-05	3,56E-03	-4,38
		1,00E-04	3,50E-03	-5,91
		1,00E-03	3,63E-03	-2,63
		1,00E-02	3,87E-03	3,97
		1,00E-01	4,13E-03	10,82

Tabela 34 - Resultados da análise de sensibilidade 3 para o tolueno1 (T1).

Concentração Inicial ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	θr Inicial	Variação na θr	Concentração Final ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Incremento na C (%)
3,88E-3	1,00E-06	1,00E-05	4,16E-03	7,24
		1,00E-04	5,71E-03	47,08
		1,00E-03	6,78E-03	74,80
		1,00E-02	7,26E-03	87,17
		1,00E-01	7,48E-03	92,79

Tabela 35 - Resultados da análise de sensibilidade 3 para o tolueno2 (T2).

Concentração Inicial ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	θ_r Inicial	Varição na θ_r	Concentração Final ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Incremento na C (%)
7,10E-3	1,00E-06	1,00E-05	8,11E-03	14,10
		1,00E-04	1,72E-02	141,55
		1,00E-03	3,28E-02	361,85
		1,00E-02	4,82E-02	578,35
		1,00E-01	5,98E-02	741,08

4.1.4.4. Porosidade Total (θ_T)

E por fim, na última análise de sensibilidade constata-se que o aumento da porosidade total (θ_T) da lente implica no aumento da concentração dos compostos no ar (Figura 19). Esse comportamento já era esperado, pois sendo a porosidade total (θ_T) inversamente proporcional à porosidade preenchida pela água (θ_w), este parâmetro por sua vez é diretamente proporcional à porosidade preenchida pelo ar (θ_a) e à concentração de vapor no ar. Os resultados do incremento na porosidade total para os três compostos podem ser observados na Tabela 36, Tabela 37e Tabela 38.

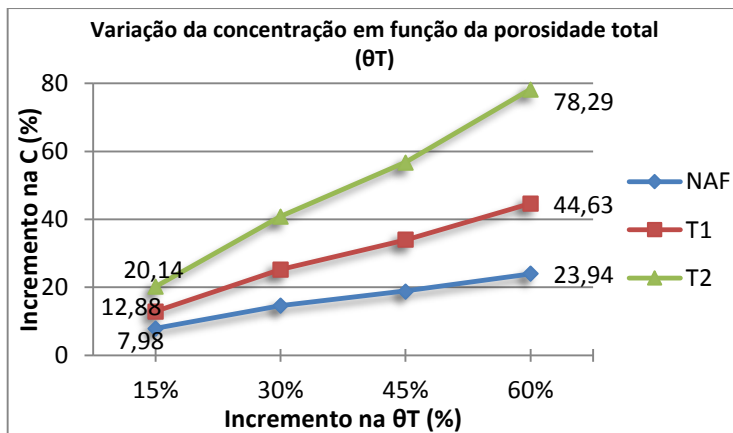


Figura 19 - Análise de sensibilidade 4: incremento na porosidade total.

Tabela 36 - Resultados da análise de sensibilidade 4 para o naftaleno

<i>Concentração Inicial ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)</i>	<i>θt Inicial</i>	<i>Variação na θt</i>	<i>Incremento na θt (%)</i>	<i>Concentração Final ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)</i>	<i>Incremento na C (%)</i>
2,88E-03	0,25	0,29	15%	3,11E-03	7,98
		0,33	30%	3,30E-03	14,64
		0,36	45%	3,43E-03	18,95
		0,40	60%	3,57E-03	23,94

Tabela 37 - Resultados da análise de sensibilidade 4 para o tolueno1 (T1).

<i>Concentração Inicial ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)</i>	<i>θt Inicial</i>	<i>Variação na θt</i>	<i>Incremento na θt (%)</i>	<i>Concentração Final ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)</i>	<i>Incremento na C (%)</i>
2,48E-03	0,25	0,29	15%	2,80E-03	12,88
		0,33	30%	3,10E-03	25,28
		0,36	45%	3,32E-03	33,93
		0,40	60%	3,58E-03	44,63

Tabela 38 - Resultados da análise de sensibilidade 4 para o tolueno2 (T2).

<i>Concentração Inicial ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)</i>	<i>θt Inicial</i>	<i>Variação na θt</i>	<i>Incremento na θt (%)</i>	<i>Concentração Final ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)</i>	<i>Incremento na C (%)</i>
3,46E-03	0,25	0,29	15%	4,15E-03	20,14
		0,33	30%	4,87E-03	40,90
		0,36	45%	5,42E-03	56,76
		0,40	60%	6,16E-03	78,29

Destaca-se que neste estudo a concentração avaliada para a análise de sensibilidade foi aquela do primeiro passo temporal, sabendo-se que esta seria a maior concentração.

4.1.5. Lixiviação

Na lixiviação, foram simulados tanto o cenário real como os cenários hipotéticos considerados na volatilização, bem como suas concentrações. Porém, como o modelo conceitual da zona não saturada

do SCBR foi concebido supondo a presença de fase residual, somente alguns cenários foram utilizados para discussão, ou seja, aqueles que apresentaram fase residual do composto, condição comentada no item 3.4.2. No cenário real, o antraceno e o naftaleno não apresentaram fase residual, portanto, não havia suficiente quantidade destes compostos que permitisse o processo de lixiviação considerando estes compostos como fontes. No cenário H1 e H2, somente tiveram fase residual os compostos tolueno e etilbenzeno.

Portanto, para os compostos com fase residual, tolueno e etilbenzeno, a Tabela 39 e Tabela 40 apresentam os resultados. Para o tolueno, verifica-se que o valor das concentrações e os tempos para sua chegada na água subterrânea permaneceram os mesmos nos três cenários de H1 (solo argilo siltoso sem lente, com lente de argila e com lente de cascalho) (10,3 µg/L em 294 meses ou 24 anos) . Para o etilbenzeno mesmo a fase residual estando presente, ele não alcançou o lençol freático, para a simulação de 30 anos. No cenário H2 (solo areia siltoso), as concentrações do tolueno e do etilbenzeno também não variaram dentre os cenários (sem lente, com lente de argila e com lente de cascalho). Um diferencial nesse cenário é que o etilbenzeno que no cenário H1(solo argilo siltoso) não havia atingido a zona saturada, agora se faz presente a uma concentração de 1,01 µg/L, depois de 314 meses (aproximadamente 26 anos). O tolueno com concentração de 1,02 µg/L chegou mais rápido (156 meses ou 13 anos), quando comparado o tempo em H1 (solo argilo siltoso).

Tabela 39 - Concentração na água subterrânea, cenário hipotético 1 (H1).

Cenário	Concentração na Água Subterrânea (µg/L)/tempo*			
	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos
H1-SL	SEM Fase Residual	1,03 (294 meses*)	0,0 (nunca)	SEM Fase Residual
H1-A	SEM Fase Residual	1,03 (294 meses*)	0,0 (nunca)	SEM Fase Residual
H1-C	SEM Fase Residual	1,03 (294 meses*)	0,0 (nunca)	SEM Fase Residual

Nota: *tempo que levou para chegar à água subterrânea.

Tabela 40 - Concentração na água subterrânea, cenário hipotético 2 (H2).

Cenário	Concentração na Água Subterrânea ($\mu\text{g/L}$)/tempo*			
	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos
H2-SL	SEM Fase Residual	1,02 (156 meses*)	1,01 (314 meses*)	SEM Fase Residual
H2-A	SEM Fase Residual	1,02 (156 meses*)	1,01 (314 meses*)	SEM Fase Residual
H2-C	SEM Fase Residual	1,02 (156 meses*)	1,01 (314 meses*)	SEM Fase Residual

Nota: *tempo que levou para chegar à água subterrânea.

Como o modelo conceitual da zona não saturada do SCBR considera a recarga constante, a velocidade de percolação utilizada para o cálculo das concentrações e do tempo que os contaminantes atingem a água subterrânea corresponde àquela da zona abaixo da fonte, ou seja, não sofre influência das condições criadas acima da fonte (presença ou não da lente).

Quanto à diferença nos tempos em que os compostos alcançaram o lençol freático (Tabela 39 e Tabela 40) a interferência foi em razão do tipo de solo matriz. Para o solo areia siltoso (H2), sendo sua condutividade hidráulica maior que a condutividade do solo argilo siltoso (H1), a sua velocidade de percolação foi maior, logo, os compostos chegaram à zona saturada em um tempo menor.

Considerando-se, portanto, o cenário de solos heterogêneos sem lentes em uma área impactada, para os solos argilo siltoso e areia siltoso verifica-se que para o solo com maior condutividade hidráulica, areia siltoso, o composto tolueno chega ao lençol antes que para o argilo siltoso. No caso do etilbenzeno, ele só atinge o lençol se considerarmos o solo areia siltoso. O tempo de chegada dos compostos está também relacionado à quantidade do contaminante na área. Aqui, consideramos como concentração de entrada as concentrações de investigação. Para concentrações mais elevadas, o tempo de chegada no lençol seria com certeza inferior ao obtido para o cenário simulado.

Por último, para os cenários hipotéticos sem lentes, solos argilo siltoso (H1) e areia siltoso (H2), verificou-se a variação do tempo de chegada do contaminante em função da variação da recarga. Os compostos utilizados foram o tolueno e o etilbenzeno. Para o solo argilo siltoso, o etilbenzeno jamais atingiria o lençol, para as recargas entre 100 e 300 mm/ano. O tolueno, para o mesmo solo matriz (argilo siltoso) atingiria o lençol, sendo que o tempo que levaria para tal diminui em função do aumento da recarga (Tabela 41). Para o solo areia siltoso (Tabela 42) a mesma tendência é verificada, para maiores recargas, mais

rapidamente o composto atinge o lençol, sendo que para recargas elevadas, o tempo de chegada no lençol se reduz pela metade se compararmos os dois tipos de solo matriz, argilo siltoso e areia siltoso, o tempo de chegada varia de 186 meses para 99 meses, considerando-se a recarga de 300 mm/ano.

Tabela 41 - Tempo de chegada dos contaminantes na água subterrânea – Cenário Hipotético 1 (argilo siltoso sem lente).

<i>Recarga (mm/ano)</i>	<i>Tempo (meses)</i>	
	Tolueno	Etilbenzeno
100	294	nunca
200	279	nunca
300	186	nunca

Tabela 42 - Tempo de chegada dos contaminantes na água subterrânea – Cenário Hipotético 2 (areia siltoso sem lente).

<i>Recarga (mm/ano)</i>	<i>Tempo (meses)</i>	
	Tolueno	Etilbenzeno
100	296	nunca
200	149	299
300	99	199

5. CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo a avaliação da influência de solos heterogêneos no transporte de hidrocarbonetos de petróleo na zona não saturada. Optou-se pela utilização do modelo matemático SCBR (Solução Corretiva Baseada no Risco) a partir de um estudo de caso de um posto combustível cadastrado na lista da CETESB. Para esta análise foram construídos três cenários, um real e dois hipotéticos. No cenário real, as características hidrogeológicas do local de estudo (solos argilo siltoso e areia siltoso) e as dos contaminantes (HPAs) encontrados na área foram os dados de entrada para as simulações. Nos cenários hipotéticos, considerou-se um caso com as mesmas características hidrogeológicas da área de estudo (solo argilo siltoso) e contaminantes mais solúveis (BTEX) e outro caso com características hidrogeológicas intermediárias (areia siltoso) e compostos mais solúveis (BTEX). O transporte dos contaminantes foi analisado por meio da volatilização e da lixiviação.

No processo de volatilização, verificou-se que para compostos como o naftaleno e o antraceno, com baixa constante de Henry, ou seja, baixa tendência em volatilizar, a influência de camadas heterogêneas do solo (cascalho ou argila) causou pouca variação no transporte do contaminante na fase ar. Destaca-se que para o cenário simulado, além do exposto acima, as concentrações no solo eram baixas (0,33 mg/kg para o antraceno e 0,74 mg/kg para o naftaleno). Para compostos com constante de Henry mais elevada como é o caso dos compostos monoaromáticos, BTEX, foi possível constatar diferenças significativas entre os tipos de solos presentes na área analisada. Para os cenários hipotéticos 1 (H1 – solo argilo siltoso) e 2 (H2 – solo areia siltoso) as diferenças nas concentrações de BTEX observadas foram mais perceptíveis que aquelas dos compostos policíclicos. Propriedades do solo matriz areia siltoso (cenário H2) como a porosidade preenchida pelo ar e condutividade hidráulica foram os fatores responsáveis para que as concentrações dos compostos fossem maiores quando comparadas com aquelas obtidas para o solo argilo siltoso (cenário H1).

Dentre as propriedades hidrogeológicas da lente, verificou-se que a porosidade preenchida pelo ar e a porosidade preenchida pela água foram determinantes na volatilização. A menor quantidade de moléculas de água (θ_w) na lente facilita o contaminante na fase de vapor se transportar até o ar. Para avaliação do efeito das propriedades do solo na concentração dos vapores, foi realizada uma análise de sensibilidade para a água de constituição, o parâmetro de Van Genuchten, a condutividade hidráulica e a porosidade total da lente. Dentre os parâmetros avaliados, a condutividade hidráulica foi aquela que contribuiu com maior incremento na concentração dos compostos no ar. Pelos resultados da análise de sensibilidade, o incremento maior foi para o tolueno 1 com 92,8% (H1- solo argilo siltoso) e 741% para o tolueno 2 (H2 - solo areia siltoso). Dentre os solos analisados, argilo siltoso e areia siltoso, as características do solo areia siltoso ($K_{su}=1 \times 10^{-3} \text{cm/s}$; $\theta_a=0,07$) contribuíram para um maior incremento na concentração.

Assim, em relação ao transporte por meio da volatilização foi possível verificar a influência de lentes (diferentes tipos) acima da fonte de contaminação no processo de volatilização de contaminantes. Essa influência depende das propriedades físico-químicas do composto, isto é, para compostos pouco voláteis, policíclicos aromáticos, a existência de lentes não apresenta mudanças significativas na volatilização, enquanto que para compostos voláteis, BTEX, a diferença entre uma lente de argila e cascalho, pode duplicar a concentração do composto no ar, como foi o cenário do tolueno no cenário real hipotético 1.

Quanto ao transporte por meio da lixiviação, a avaliação foi realizada a partir da simulação dos mesmos cenários escolhidos para a volatilização. Para os compostos policíclicos (HPAs), não foram encontradas fases residuais para as concentrações utilizadas e condições criadas, assim, o transporte pelo processo de lixiviação para estes compostos não foi realizada dada a condição do modelo de existência de fase residual. No cenário hipotético 1 (H1- solo argilo siltoso) e cenário hipotético 2 (H2 – solo areia siltoso), somente tiveram fase residual os compostos tolueno e etilbenzeno para as concentrações no solo referentes aos valores de investigação. Para o tolueno, verificou-se que o valor das concentrações e os tempos para sua chegada na água subterrânea permaneceram os mesmos nos três subcenários de H1 (argilo siltoso sem lente, com lente de argila e com lente de cascalho) (1,03 µg/L em 294 meses ou 24 anos) . Para o etilbenzeno, mesmo a fase residual estando presente, ele não alcançou o lençol freático, para a simulação de 30 anos.

No cenário H2 (solo areia siltoso), as concentrações do tolueno e do etilbenzeno também não variaram dentre os 3 subcenários. Um diferencial nesse cenário é que o etilbenzeno que no cenário H1 (solo argilo siltoso) não havia atingido a zona saturada, se fez presente a uma concentração de 1,01 µg/L, depois de 314 meses (aproximadamente 26 anos). A diferença entre o tolueno e o etilbenzeno se deve ao fato da solubilidade do etilbenzeno ser aproximadamente 3 vezes menor que a solubilidade do tolueno. O fato do etilbenzeno ser transportado no solo areia siltoso se deve a sua maior condutividade hidráulica em relação ao argilo siltoso. O tolueno com concentração de 1,02 µg/L chegou mais rápido nesse cenário (156 meses ou 13 anos), quando comparado o tempo em H1 (solo argilo siltoso) (294 meses ou 24 anos).

As concentrações dos compostos que chegaram à água subterrânea por lixiviação (cenário H1 – solo argilo siltoso e cenário H2 – solo areia siltoso) não sofreram influência da presença das lentes. A diferença nos tempos em que o tolueno levou para alcançar a zona saturada nos cenários H1 (solo argilo siltoso) e H2 (solo areia siltoso), e o fato do etilbenzeno que no cenário H1 (solo argilo siltoso) não tinha atingido o lençol e no cenário H2 (solo areia siltoso) chegou após 314 meses, foi em função das propriedades do solo matriz da camada 3 (abaixo da fonte), especialmente do parâmetro porosidade preenchida pela água (θ_w). Foi possível também comprovar a influência da recarga no tempo de chegada dos contaminantes no lençol, quanto maior a recarga, mais rápido o transporte.

No que tange à legislação, a concentração de tolueno e etilbenzeno que chegaram à zona saturada, 1,03µg/L e 1,01 µg/L respectivamente, forem inferiores aos valores de investigação vigentes na CONAMA nº420/09, que são de 700 µg/L para o tolueno e 300 µg/L para o etilbenzeno. Ou seja, mesmo utilizando para os BTEX os seus valores de investigação no solo, isto é, valores que segundo a norma existem riscos potenciais à saúde humana, as concentrações na zona saturada não significaram contaminação, pois seus valores estão abaixo da legislação.

Em termos comparativos, as maiores concentração de benzeno, tolueno e xilenos simuladas no ar ($5,98 \times 10^{-4}$ µg/m³, $8,78 \times 10^{-2}$ µg/m³ e $5,36 \times 10^{-1}$ µg/m³ respectivamente) no cenário hipotético 2 (solo areia siltoso) com lente de cascalho, foram menores que as concentrações preconizada pela Norma Regulamentadora nº15, que estabelece um limite entre 1 e 2,5 µg/m³ para o benzeno e 78 µg/m³ para o tolueno e para os xilenos.

Com as simulações realizadas neste estudo, foi possível verificar os parâmetros de influência no transporte de hidrocarbonetos no solo, tanto em um cenário presente (estudo de caso), quanto em cenários futuros de contaminação. Essa possibilidade dos modelos matemáticos de prever situações de risco futuras revela a sua importância como ferramenta no gerenciamento ambiental de áreas impactadas a fim de minimizar os riscos de contaminação das águas subterrâneas e riscos à saúde humana por inalação de compostos tóxicos.

6. RECOMENDAÇÕES

Na caracterização do local de estudo houve a dificuldade de se encontrar no modelo SCBR o tipo de solo típico da área em estudo (solo argiloarenoso). Recomenda-se, portanto, a inclusão deste tipo de solo no banco de dados hidrogeológicos do SCBR.

Como última recomendação, aconselha-se a realização de análise de sensibilidade para as concentrações de BTEX a fim de se verificar a partir de quais concentrações destes compostos no solo existe risco para a água subterrânea, diante as condições consideradas neste estudo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A.A.S.H.T.O - AMERICAN ASSOCIATION FOR STATE HIGHWAY AND TRANSPORTATION OFFICIAL - T 305-97. **Determination of draindown characteristics in uncompacted asphalt mixtures** -. American Association of State Highway and Transportation Officials. 1997.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6502**. Rochas e Solo. Rio de Janeiro, 1995.

AGÊNCIA DE ÁGUA PCJ. **Caracterização das bacias PCJ**. Disponível em: <http://www.agenciadeaguapcj.org.br/download/RS-04-06_Capitulo-2.pdf>. Acesso em: 22 de março de 2010.

API – AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **Collecting and interpreting soil gas samples from the vadose zone**. A Practical Strategy for Assessing the Subsurface Vapor-to-Indoor Air Migration Pathway at Petroleum Hydrocarbon Sites. Regulatory Analysis

ASTM - American Society for Testing Materials - D422-54T). **Grain-size analysis of soil – designations**. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA, 1958, 03p.

ATSDR – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for fuel oils**. Sciences International, INC. Atlanta, Georgia, 1995.

CARDOSO, W.L.; BASTOS, I.N.; VASCONCELLOS, J.F.V.; NOGUEIRA, R.P. Análise de Sensibilidade em Modelos de Impedância Eletroquímica do Fe e do Pd. **Paper CRE04-MT17**. Instituto Politécnico, Nova Friburgo. 2004.

CARVALHO, M.I.; SILVA, A.S.A.G.; SANTOS, A.D.S.; JESUS, E.S. **Monitoramento da qualidade do ar no estado do Rio de Janeiro**. In: III Congresso Interamericano de Qualidade do Ar da AIDIS. Canoas, RS: 2003.

CASARINI D.C.P. et al. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. Ed. CETESB: São Paulo, p.73, 2001.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas**. 2001. São Paulo.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas do estado de São Paulo. 2001**. Acesso em: 04 novembro de 2009.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **O Gerenciamento de áreas contaminadas no Estado de São Paulo. 2008**. Disponível em:<<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 08 de outubro de 2009.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Relação das áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo. 2009**. Disponível em:<<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 11 de janeiro de 2010.

CHIARANDA, H.S. **Volatilização dos compostos BTEX em ambientes subsuperficiais contaminados com gasolina e etanol: comparação entre concentrações medidas e simuladas**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis (SC), 2006. 119p

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas**. Resolução CONAMA nº420 de 28 de dezembro de 2009. Disponível em:<<http://www.mma.gov.br>>. Acesso em: 16 de março de 2010.

CORSEUIL, H.X., MARINS, M. D.M. Efeitos causados pela mistura de gasolina e álcool em contaminação de águas subterrâneas. **Boletim Técnico PETROBRAS**, Rio de Janeiro, pg 133-138, 1998.

CORSEUIL, H. X., KAIPPER, B. I. A., FERNANDES, M. Cosolvency effect in subsurface systems contaminated with petroleum hydrocarbons and ethanol. **Water Research**, v.38, n.6, p.1449-1456, 2004.

CORSEUIL; H.X.; SCHNEIDER, M.R.; ROSÁRIO, M.; MALISKA JR., C. Solução Corretiva baseada no Risco (SCBR): Modelo Matemático de Tomada de Decisão para o Gerenciamento Ambiental de Águas Subterrâneas Contaminadas. In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 2006, Curitiba, **Anais do 14º Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas**. São Paulo: ABAS, 2006.

EPA - U. S. - Environmental Protection Agency. **How to effectively recover free product at leaking underground storage tank sites**. EPA/510-R-96-001, 1996.

FATORELLI, L. **Proposta de avaliação de risco ecológico para contaminações de petróleo e derivados - Estudo de Caso**. 2005. 102p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, 2005.

FERNANDES, M. **Atenuação natural de aquíferos submetidos à contaminação por gasolina e etanol**. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2002.

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

FOSTER, S.S.D, MORRIS, B.L., CHILTON, P.J.; **Groundwater in urban development – a review of linkages and concerns**. 1999. In: Ellis JB (ed) impacts of urban growth on surface water and groundwater quality.

GIODA, A.; AQUINO NETO, F.R. **Poluição química relacionada ao ar de interiores no Brasil**. Química Nova: vol. 26, p. 359~365, 2003.

GUIGUER, N. **Poluição das águas subterrâneas e do solo causada por vazamentos em postos de abastecimento**. Waterloo Hydrogeologic, Inc. 356p, 2000.

GUIMARÃES, C. H. D. **Avaliação de Risco Ambiental de Sítios Contaminados por Hidrocarbonetos de Petróleo**. 315 p. Tese Mestrado em Engenharia Civil. Rio de Janeiro (RJ): Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 2003.

JOHNSON, S.J.; WOOLHOUSE, K.J.; PROMMERA H.; BARRYA, D.A.; HRISTOFI N. Contribution of Anaerobic Microbial Activity to Natural Attenuation of Benzene in Groundwater. **Engineering Geology**. Edinburgh, v. 2186, p. 1-7, 2003

KAIPPER, B. I. A. **Influência do Etanol na Solubilidade de Hidrocarbonetos Aromáticos em Aquíferos Contaminados por Óleo Diesel**. 2003. 179 p. Tese (Doutorado em Química) – Curso de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2003.

LCE – Laboratório de Ciências Exatas (ESALQ-USP) – **Base de dados meteorológicos**. 2009. Disponível em: <<http://ce.esalq.usp.br/posto.html>>. Acesso em: 09 de março de 2010.

NADIM, F.; HOAG, G. E.; LIU, S.; CARLEY, R. J.; ZACK, P. Detection and remediation of soil and aquifer systems contaminated with petroleum products: an overview. **J. of Petrol. Sci. and Eng.**, v.26, p. 169-178, 1999.

NOBRE, R.C.M . **Avaliação de risco para o uso e proteção de aquíferos. Estudo de caso: região metropolitana de Maceió-AL**. Tese de Doutorado, Dpt. Eng. Civil, COPPE/UFRJ, 2006. 296p.

OLIVEIRA, A. M. dos S.; BRITO, S. N. A. de B. **Geologia de Engenharia**. São Paulo (SP). ABGE (Associação Brasileira de Geologia de Engenharia), 1998.

PETROBRAS – Petróleo brasileiro S.A.; UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina; ESSS – Engineering Simulation and Scientific Software. **Solução Corretiva Baseada no Risco – versão 2.0.52: Guia do Usuário**. Laboratório de Remediação de Águas Subterrâneas. Universidade Federal de Santa Catarina: Florianópolis, 2008. 164p.

PALUDO, D. **Intemperização de fontes de contaminação de óleo diesel em águas subterrâneas na presença e ausência de etanol**.

2007. 104p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2007.

SAMBERG, E. **Comportamento dos contaminantes nos solos e águas subterrâneas em depósito de resíduos do refino do petróleo – Borrreiro – na Refinaria Alberto Pasqualini (RS)**. 2003. 160p. Dissertação de Mestrado em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2003. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/2854/000377239.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 23 de outubro 2009.

SCHNEIDER, M. R. **Intemperismo de fontes de contaminação em aquíferos impactados por derramamentos de gasolina e álcool e a influência sobre o risco à saúde humana**. 2005. 175p. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.

SCHNOOR, J. L. **Environmental modeling: fate and transport of pollutants in water, air and soil**. 1ª Ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY. 684p. 1995.

SNIS - Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento. **Série Histórica**. 2006. Disponível em: <www.snis.gov.br> Acesso: 14 de março de 2010.

STEWART, R.R. **Groud Water Remediation**. Department of Oceanography, Texas A&M University, 2005. Disponível em: <<http://oceanworld.tamu.edu>> Acesso em: 12 de janeiro de 2010.

TECNOHIDRO- Tecnohidro Projetos Ambientais. **Plano de Gerenciamento Ambiental**. São Paulo. 2001.

THOMÉ, A.; KNOP, A. Movimento de Contaminantes no Solo. **II Simpósio das Águas Aplicado a Agricultura**. 14p. Passo Fundo, 2006. Disponível em: <www.upf.br/coaju/download/contaminantesII.pdf>. Acesso em: 20 de outubro 2009.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA. **Atenuação Natural Monitorada de aquíferos: Protocolo de Investigação de**

Locais Contaminados por Derivados de Petróleo. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Santa Catarina, 2002.

VAN GENUCHTEN, M.; ALVES, W.J. **Analytical Solutions of the One-Dimensional Convective-Dispersive Solute Transport Equation.** United States Department of Agriculture, Technical Bulletin Number 1661. 1982

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

WIEDEMEIER, T.H., WILSON, J.T.; KAMPBELL, D.H. **Technical protocol for implementing intrinsic remediation with long-term monitoring for natural attenuation of fuel contamination dissolved in groundwater.** Air Force Center for Environmental Excellence. Texas: Brooks AFB, Revision 0, v. 1, 295 p., 1999b.